ORSAY
Série A. N° 1h2
N° D'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Madame LERAY née GISLON Nicole

1re THÈSE. - Contribution à l'étude de la radiolyse des tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain.

2e THÈSE. - propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 Mars 1966 devant la Commission d'examen

Mlle Y. CAUCHOIS — *Président.*

M. BENARD

M. M. MAGAT — *Examinateurs.*

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

Le Grade de DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

Madame LERAY née GISLON Nicole

1re THÈSE. - Contribution à l'étude de la radiolyse des tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain.

2e THÈSE. - propositions données par la Faculté.

Soutenues le 15 Mars 1966 devant la Commission d'examen

Mlle Y. CAUCHOIS	*Président.*
M. BENARD	*Examinateurs.*
M. M. MAGAT	

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- PROFESSEURS -

Doyen ..... M. ZAMANSKY

BRELOT	T Analyse supérieure	BENARD	T Chimie minérale
PRENANT	T Anatomie & histologie comparée	BUVAT	T Botanique ENS
GRASSE	T Evolution des être organisés	DUGUE	T Statistique mathématique
PREVOST	T Chimie organique	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
WYART	T Minéralo & cristallo	ULRICH	T Physiologie végé appli
TEISSIER	T Zoologie	MARECHAL	T Optique théo et appli
MANGENOT	T Biologie végé (Orsay)	KIRRMANN	T Théorie chimique
AUGER	T Physique quantique et relativité	CHAFEDAUD	T Botanique
MONNIER	T Physiologie générale	Melle LE BRETON	T Physio de la nutrition
PIVETEAU	T Paléontologie	LELONG	T Appli de l'ana à la géom
ROCARD	T Physique ENS	DEVILLERS	T Anatomie & histo compa
CARTAN	T Mathématiques ENS	EHRESMANN	T Topologie algébrique
LAFFITTE	T Chimie générale	FRANCON	T Physique SPCN
N...	T Géométrie supérieure	GLANGEAUD	T Géogra phys & géol
COULOMB	T Physique du globe	DODEMENT	T Mathématiques MGP
Melle COUSIN	T Biologie animale SPCN	PISOT	T Technique math de la physi
CHRETIEN	T Chimie minérale	ROCH	T Géologie
BOCQUET	T Zoologie	SCHATZMANN	T Astrophysique
KASTLER	T Physique ENS	TERMIER	T Géologie générale
EPHRUSSI	T Génétique	ZAMANSKY	T Mathématiques générales
RIVIERE	T Géologie SPCN & sédiment (Orsay)	LENNUIER	T Physique MGP
GAUTHERET	T Biologie végétale PCB	RIZET	T Génétique Orsay
LUCAS R.	T Recherches physiques	ROUTHIER	T Géologie appliquée
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	Mme TONNELAT	T Physique théorique
ARNULF	T Optique appliquée	DIXMIER	T Mathématiques MPC
MORAND	T Physique enseignement	SOUCHAY	T Chimie générale
SOLEILLET	T Physique PCB	AIGRAIN	T Electrotechn géné
FORTIER	T Mécanique exp. des fluides	BRUSSET	T Chimie systèmatique
DRACH	T Zoologie	M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
QUENEY	T Météo & dynamique atmos		
GALLIEN	T Embryologie	Mme CHAIX	T Chimie biologique
EICHORN	T Botanique	Mme HUREL PY	T Biologie végétale PCB
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN	PANNETIER	T Chimie générale
Melle CAUCHOIS	T Chimie physique	BRUN	T Mécanique des fluides I
THELLIER	T Physique du globe	LEDERER	T Chimie biologique (Orsay)
L'HERITIER	T Biologie générale Orsay	Mme DUBREIL	T Mathématiques (agréga)
GRIVET	T Radioélectricité Orsay	Mme LELONG	T Math II ENS
PONCIN	T Mécanique générale	BELLAIR	T Géologie SPCN
DU BREIL	T Arith & théorie des nombres	COTTE	T Physique électricité
QUELET	T Chimie organique	DUBOIS J.E.	T Chimie organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée	LAMOTTE	T Zoologie ENS
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire	MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
CUVILLIER	T Micropaléontologie	OLMER	T Energétique générale
JUNG	T Géologie	ROUAULT	T Electricité (Orsay)
TRILLAT	T Microscopie et diffrac-élec	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
WIEMANN	T Chimie organ & structu	BARCHEWITZ	T Chimie physique
JACQUINOT	T Spectroscopie et physique céleste (Orsay)	BROSSEL	T Physique atomique
		BUSER	T Physiologie comparée
VASSY	T Physique de l'atmosphère	CAMUS	T Physio végé
DESTOUCHES	T Théorie physique	CASTAING	T Physique II thermo (Orsay)
AMIEL	T Chimie générale	CURIEN	T Minéralo & cristal
HOCART	T Minérall & cristal	MOYSE	T Physio végé (orsay)
J.P. MATHIEU	T Physique optique	Mme CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
COUTEAUX	T Cytologie	POSSOMPES	T Zoologie
MAY	T Zoologie	PULLMANN	T Chimie quantique
CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie	TEILLAC	T Physique nuc & radioacti. (Orsay)
		TONNELAT	T Bio physico chim (Orsay)
FELDMANN	T Biologie végétale marine	VILLE	T Econométrie
GUINIER	T Physique des solides (Orsay)	WILLEMART	T Chimie PCB
JOST	T Physiologie comparée	DODE	T Chimie (Orsay)
FORTET	T Calcul des probabilités et physique mathématique	FREYMANN	T Recherches physiques
		GUINOCHET	T Biolo végé SPCN (Orsay)
SCHWARTZ	T Calcul dif & intégral	ROLLET	T Chimie minérale
CHOUARD	T Physiologie végétale	Melle JOSIEN	T Chimie SPCN
MALAVARD	T Aviation (technique aéron)	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
NORMANT	T Synthèse organique		

ARNOULT	T	Electronique Orsay
CHAPELLE	T	Physique I (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay)
DENY	T	Mathé géné (Orsay)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie physique
BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD	T	Météor et physique de l'at-
Mme ALBE FESSARD	T	Psycho physio
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T	Etudes des moléculaires complexes
LENDER	T	Biologie animale SPCN Orsay
MAGAT	T	Physico chimie des radio élements
Melle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physio animale Orsay
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
LEMEE	T	Ecologie végétale Orsay
GUERIN	T	Chimie MPC Orsay
CHATELET	T	Chimie PCB
JEAN	T	Physio nucléaire Orsay
MATTLER	T	Physique SPCN
BERGERARD	T	Zoologie Orsay
BERTEIN	T	Electronique Orsay
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermo et méca physique
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
FRANC	T	Biologie animale PCB
SCHNELL		Botanique tropicale
STLKOWSKI	T	Physiologie végétale
ACHER	T	Chimie biologique
BAUDOUIN	T	Biologie animale PCB
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie organique Orsay
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probalités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appli à la chimie théo & à la phy nucléaire
Melle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique et méca céleste
Melle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Micobiologie
SIESTRUNCK	T	Méca phys & expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay)
BROCHARD	T	Physique PCB (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Math I (Orsay)
MAZET	T	Méca géné (Orsay)
CAIRE		Géogra physique et géo dynami
COMOLET		Méca des fluides
CORABOEUF	T	Physio animale (Orsay)
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T	Technique mathé de la phy Ors
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Math ENS féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Méca céleste
ABELES		Physique SPCN
AMAT	T	Physique PCB
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUETAL	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
BOUGIS		Biologie marine Villefranche /mer
BRUHAT	T	Math MPC
BRUNN	T	Géologie historique Orsay
CHABBAL	T	Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T	Math propé
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay)
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale PCB
GUILBERT		Physique CUS Orléans
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biolo géné
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie PCB
MEYER		Physique propé
NICOLAS		Géologie appliquée
PANIGEL		Biologie générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Méca théorique des fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie PCB
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
NERON	T	Math MPC (Orsay)
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique MPC
LE CORRE	T	Electricité
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay)
GOURDIN		Physique théorique (Orsay) des hautes énergies
LEHMANN	T	Physique exp des hautes énergies
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay)
ECHALIER		Biologie animale PCB
BARRAUD		physiolo cellulaire
LIORET		Physiologie végé Orsay
DARS		Géologie structurale & Géo appli
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
BLAQUIERE		Electronique (Orsay)
ARNOUS	T	Physique théorique
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T	Math propé (Orsay)
GAUDEMAR		Chimie propé
PEREZ Y JORBA		Physique Exp des Hautes énergies (Orsay)
DAVID	T	Chimie (agrégation Orsay)
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Math MPC
MOREL Pierre		Physique MPC
ARSAC		Programmation

LEFEBVRE	Chimie MPC	CLAUSER	Chimie biolo Orsay
CHAPEVILLE	Biochimie	CHEVALIER	Physio animale Orsay
BENOIT	Physique CPEM	JANCOVICI	Physique atomique Orsay
RIO	Chimie CPEM	FALK-VAIRANT	Physique nucléaire Orsay
JAUZEIN	Géologie ENS	FETIZON	Chimie propé Orsay
PREVOST Geor.	BV CPEM	CERF	Mathématiques Orsay
FAVARD P.	BA CPEM	LURCAT	Physique
VILKAS	Chimie CPEM	RIGAUDY	Chimie SPCN
Melle FICINI	Chimie CPEM	SIGWALT	Chimie SPCN
LEQUEUX	Astronomie	FOURNET	Electricité générale
COHEN TANNOUDJI	Physique MPC	COLLONGUES	Chimie CPEN
TAVERNIER	Physique CPEM	DUBERT	Biochimie
Mme ROIZEN	Physique CPEM	LAVOREL	Biologie physico chimique
DURAND M.	BA SPCN	MOREL F.	Physiologie comparée
PASCAUD	Physiologie	TALBOT	Génétique chimique
Mme PETIT	BA CPEM	Mme NOUGAREDE	Botanique
BROUSSE	Géologie Orsay	FRANCOIS	Zoologie
CAGNIAC	Physique agrégation Orsay	IVANOFF	Océanographie physique
LEBERRE	Zoologie (Orsay)	CADIOT	Chimie organique
SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)	BARUCH	Physique propédeutique
De GENNES	Physique des solides (Orsay)	NOZIERES	Physique générale
		BOK	Physique propédeutique
RIOU	Physique nuclé exp. Orsay	SLONIMSKI	Génétique

LE SECRETAIRE GENERAL

R. POULLAIN

Je présente mes remerciements les plus respectueux à Mademoiselle Y. CAUCHOIS, Professeur, Directeur du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur MAGAT; je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour la bienveillance et l'intérêt qu'il m'a témoignés au cours de ce travail.

Je dois beaucoup à Monsieur A. CHAPIRO pour l'aide qu'il a apportée à mon initiation à la recherche.

Je tiens à remercier tout particulièrement J. RONCIN. Sans sa collaboration, une grande partie de ce travail n'aurait pu être effectuée.

Que mes camarades de laboratoire, et tout particulièrement L. BOUBY, J. DANON, J. DURUP, M. DURUP, A. DWORKIN, R. LOPEZ, H. SZWARC, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie également tous les techniciens du laboratoire et tout particulièrement C. BECK, J.F. DELOUIS, D. DURANTHON et J. HADAMARD pour l'aide matérielle qu'ils m'ont apportée.

INTRODUCTION

De très nombreux travaux concernent la radiolyse des dérivés organiques ; par contre, la radiolyse des dérivés ne contenant pas de carbone, mais permettant une comparaison avec les composés organiques, a été fort peu étudiée. Une telle étude nous a semblé particulièrement intéressante dans le cas de substances de structure chimique identique , où un seul atome de carbone est remplacé par les autres éléments de la colonne IVa du tableau de Mendéléev.

Ce choix a été déterminé tant par la structure simple des tétrachlorures du groupe IVa que par l'existence de nombreux travaux concernant la radiolyse du tétrachlorure de carbone. Nous avons par ailleurs comparé l'effet de substitutions successives d'un chlore par un radical $CH_3^{\cdot}$ sur les tétrachlorures de carbone et de silicium.

Les études comparatives [1, 2, 3] de dérivés organiques, organo-siliciés, organogermaniques et organostanniques laissent à penser que leur comportement vis-à-vis du rayonnement est différent. Il semble que les dérivés organiques aient une place à part dans la série. La plupart des auteurs pensent que la nature des liaisons C - X est différente de celle des liaisons Si - X, Ge - X ou Sn - X, et interprètent ainsi leurs résultats expérimentaux. Nous exposerons cette théorie, puis nous examinerons quelques-unes de ses conséquences sur les molécules XCl_4 et sur les entités actives formées lors de la radiolyse, à savoir les ions et les radicaux libres.

En effet, l'examen des configurations électroniques du silicium, du germanium et de l'étain montre que les liaisons covalentes (hybridation sp_3) ne rendent pas compte de toutes les propriétés de leurs dérivés ; l'énergie des orbitales respectives 3d, 4d et 5d de ces éléments est telle que les liaisons peuvent avoir un certain caractère d. Cette théorie, bien que controversée [1, 4], permet par exemple d'interpréter les anomalies de la chimie des dérivés organosiliciés [5] (hydrolyse rapide des méthylchlorosilanes, nombre de coordination élevé, etc...) et le racourcissement [6] de la longueur des liaisons X - Cl par rapport à la somme des rayons de liaison covalente des éléments. Ainsi, d'après PAULING [7], les molécules de tétrachlorure de silicium, de germanium et d'étain peuvent être considérées comme résonnant entre la forme covalente pure, la forme ionique et des formes du type $Cl_3X^- = Cl^+$, où une des orbitales d de l'atome X participe à la liaison. On a pu également montrer [8] par méthode chimique que les liaison Ge-C, Si-C et Sn-C étaient de même nature.

Les ions et les radicaux libres formés à partir des dérivés organosiliciés et organogermaniques sont en général plus stables que ceux qui sont formés à partir des dérivés organiques. Ainsi [3], les ions $SiCl_4^+$ et $GeCl_4^+$ apparaissent dans le spectre de masse des tétrachlorures de silicium et de germanium avec des abondances relatives importantes:

$$\frac{GeCl_4^+}{GeCl_3^+} = 35\% \qquad \frac{SiCl_4^+}{SiCl_3^+} = 64\%$$

Par contre, CCl_4^+ n'apparaît qu'à l'état de traces. Des différences analogues ont été observées par SOKOLOV [9] dans la nature et l'abondance des fragments formées par impact électronique sur les méthylchlorosilanes et les méthylchlorométhanes $(CH_3)_n\,{}^{X}Cl_{4-n}$.

VOUGHT [10] attribue cette stabilité des dérivés siliciés au caractère partiellement double de la liaison Si-Cl. La comparaison de la réactivité des radicaux $(C_2H_5)_3Si^{\bullet}$ et $(C_2H_5)_3C^{\bullet}$ montre que le radical $(C_2H_5)_3Si^{\bullet}$ est plus stable que le radical $(C_2H_5)_3C^{\bullet}$ [11] ; d'autre part, dans une étude récente [11], NAY a montré que la stabilité thermique du radical $(CH_3)_3Si^{\bullet}$ entre 25 et 300°C est supérieure à celle de $(CH_3)_3C^{\bullet}$ dans les mêmes conditions.

Enfin, la comparaison par RPE des structures des ions-radicaux paramagnétiques bis-2,2-biphénylènesilane [13] $(C_6H_4)_2Si(C_6H_4)_2^{-}$ et bis-2,2-biphénylène méthane [14] $(C_6H_4)_2C(C_6H_4)_2^{-}$ a montré que la délocalisation de leurs électrons célibataires est différente : la densité de spin est plus importante au voisinage de l'atome central dans le cas du silane que dans le cas de l'homologue carboné. Remarquons que cette interprétation s'avère inexacte pour les phénylsilanes [5] : en effet, le radical $(C_6H_5)_3Si^{\bullet}$ est plus réactif que le radical $(C_6H_5)_3C^{\bullet}$; le radical $(C_6H_5)_3Si^{\bullet}$ ne pourra pas être stabilisé par des formes telles que $\varphi_2 Si=\langle\rangle$ car l'atome de silicium est incapable de former des liaisons du type $p\pi$- $p\pi$ avec le carbone. De tout ce qui précède, il ressort que non seulement la formation et la réactivité des radicaux libres neutres, mais aussi la stabilité des ions-radicaux varient notablement lorsqu'on passe des dérivés organiques à leurs homologues organosiliciés, organogermaniques et organostanniques. De telles variations devraient amener des différences de comportement vis-à-vis du rayonnement.

Nous allons maintenant rappeler brièvement les résultats concernant la radiolyse des composés étudiés. HARDY [15] a comparé la radiopolymérisation des monomères vinyliques en présence de tétrachlorure de silicium. CRAMER [16] a irradié le benzène et le cyclohexane en présence de dérivés du type $(C_6H_5)_4X$ (où X = Ge, Sn, Pb), mais s'est peu intéressé aux dérivés organométalliques eux-mêmes.

L'action de rayonnements (γ ou surtout U.V.), de décharges électriques, de la chaleur sur les méthylchlorosilanes a été étudiée. Ces travaux sont le plus souvent orientés vers la chimie préparative [17 à 20]. Les produits finaux sont très nombreux, leur séparation et leur identification s'avèrent difficile ; l'interprétation des mécanismes de réaction et l'étude des propriétés des radicaux formés n'ont pas été effectuées. Par ailleurs, mis à part un travail récent de NAY [11] sur la comparaison des méthylsilanes, nous n'avons relevé aucune étude systématique de la radiolyse ou de la photolyse des dérivés mono-, di- ou tri- substitués d'une même molécule (XCl_4 ou XH_4).

Un certain nombre de radicaux alkylsilyle ont été comparés aux radicaux organiques correspondant : HANSON [21] a montré que, lors de la photolyse à l'arc au mercure du diméthyl-dichlorosilane, il y a formation des radicaux $(CH_3)_2\dot{S}iCl$ et $\dot{C}H_2SiCH_3Cl_2$. NAY pense que, lors de la radiolyse des silanes, l'acte primaire consiste en la rupture d'une liaison Si-H : il compare la stabilité thermique des radicaux $(CH_3)_3\dot{C}$ et $(CH_3)_3\dot{S}i$. Ses résultats concernant SiH_4 sont en bon accord avec un travail antérieur de MAINS [22].

Notre travail expérimental a porté essentiellement sur les points suivants :

1) Etude comparative de l'action du rayonnement γ du ^{60}Co sur des tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain.

Nous voulons voir si le mécanisme proposé par différents auteurs dans le cas du tétrachlorure de carbone est applicable aux autres tétrachlorures, et si les différences observées dans l'ionisation et la dissociation de ces composés par impact électronique ont des répercussions sur leur radiolyse en phase condensée. Pour cela, nous comparerons (Chap. III) la radiolyse des différents tétrachlorures en phase liquide. Par piégeage des entités actives en phase solide (Chap. IV), nous identifierons, dans certains cas, les

radicaux libres formés. Nous verrons que le tétrachlorure de carbone a un comportement légèrement différent de celui des autres tétrachlorures. Ce point est confirmé par l'étude de la radiolyse de quelques mélanges en phase liquide (Chap. V).

2) Etude comparative des méthylchlorosilanes et des méthylchlorométhanes

Nous avons comparé la radiolyse de ces substances en phase liquide et identifié les radicaux libres formés en phase solide. Les radicaux libres identifiés semblent provenir de plusieurs types de ruptures de liaisons ; l'importance relative des différentes ruptures varie suivant le degré de substitution et la nature du noyau central (chap. VI).

Avant d'aborder la description de nos résultats expérimentaux, nous allons rappeler quelques données générales concernant l'absorption du rayonnement γ de 1 MeV par la matière. Nous indiquerons ensuite les méthodes utilisées au cours de ce travail.

- 0 -

CHAPITRE I

GENERALITES

L'effet Compton est le processus principal d'absorption d'un photon γ de 1MeV par la matière.

L'interaction de l'électron Compton avec les molécules du milieu conduit à la formation d'ions (avec éjection d'un électron dit électron secondaire) ou de molécules excitées.

Le spectre d'énergie des électrons secondaires est très large [23], leur énergie moyenne est de 70eV et 30% d'entre eux ont une énergie supérieure à 13eV. Une fraction importante de ces électrons est par conséquent susceptible d'induire de nouvelles ionisations ou des excitations (rayons δ).

Les ions et les molécules excitées ainsi formés sont répartis de manière hétérogène dans le milieu [24]. Ils sont formés le long des traces des électrons (primaires ou secondaires). Il existe des régions, en outre, où la densité en entités actives est particulièrement importante (grappes).

D'après PLATZMAN [25 ,26] la plus grande partie des molécules excitées se trouvera à des énergies supérieures au potentiel d'ionisation. Les états excités ainsi atteints peuvent soit se désactiver par conversion interne suivie d'échange d'énergie avec le milieu, soit aboutir à la dissociation de la molécule (avec formation de fragments possédant une grande énergie), soit enfin donner lieu au processus d'autoionisation.

Pour rendre compte des résultats obtenus en milieu organique, le radiochimiste est appelé à tenir compte des réactions très rapides des entités (ions, électrons, molécules excitées), soit entre elles, soit avec les molécules du milieu :

- Les électrons lents, avant de se recombiner avec les ions positifs, peuvent être captés par des substances telles que l'oxygène, le tétrachlorure de carbone, le biphényle, donnant lieu à l'attachement électronique, dissociatif ou non ; si le milieu est polaire, les électrons lents pourront être stabilisés par solvatation . En phase solide, ils ont également la possibilité d'être piégés [27].

- Les ions positifs parents et fragments évoluent suivant divers mécanismes : réactions ion-molécule ou transfert de charge, avant de se recombiner avec les électrons et les ions négatifs.

- Les molécules excitées se désactivent par fluorescence ou conversion interne, transfèrent leur énergie à d'autres molécules, ou enfin se dissocient en fragments radicalaires ou moléculaires.

En conclusion, la décomposition des espèces primaires aboutit à la formation d'ions et de radicaux libres, non en équilibre thermique, et répartis de façon hétérogène dans le milieu ; ces ions et ces radicaux sont le produit de réactions souvent très rapides (10^{-11} à 10^{-13} sec.) qu'il n'est actuellement pas possible d'étudier directement. On cherche donc à déterminer les produits secondaires (ou même les produits finaux résultant de leur décomposition) et à en déduire des informations sur les réactions primaires elles-mêmes. Dans ce but, nous avons comparé la radiolyse des tétrachlorures et de leurs dérivés, étudié la radiolyse de mélanges et identifié les radicaux libres et les ions-radicaux formés en phase solide et en phase liquide.

I. - ETUDE DES RADICAUX EN PHASE LIQUIDE

Les radicaux libres formés en phase liquide disparaissent, soit par recombinaison deux à deux, soit par réaction avec les molécules (ou les radicaux) présents dans le milieu. Lors d'études cinétiques en phase liquide, nous serons toujours amenés à étudier la compétition entre ces deux réactions. Deux méthodes légèrement différentes ont été utilisées au cours de ce travail :

A. - Interception par un radical libre stable ou un polyaromatique.

B. - Interception par un monomère vinylique (styrène ou méthacrylate de méthyle.) Dans ce cas, les radicaux libres provenant de la radiolyse du mélange amorcent la polymérisation.

Par la première méthode, nous avons étudié la radiolyse des produits purs : tétrachlorures des éléments du groupe IVa, et des méthylchlorosilanes (chap. III et VI) . La radiolyse des mélanges a été étudiée par les deux méthodes (Chap. V).

A. - Méthode d'interception

On ajoute au composé à étudier un soluté-anthracène, DPPH (1,1 diphényl-2-picrylhydrazyle), iode - en concentration assez faible pour que l'action indirecte du rayonnement sur le soluté puisse être négligée. Avant de développer les calculs cinétiques de l'interception, nous allons examiner les facteurs physiques susceptibles de la limiter.

La répartition des radicaux libres est sensiblement la même que celle des entités primaires, ions ou molécules excitées. D'après SAMUEL [24], 20% des radicaux sont concentrés dans des grappes de 20 Å environ de diamètre et distantes de 10 Å. Les autres sont disséminés dans le milieu irradié. Plusieurs auteurs ont étudié la cinétique de recombinaison des radicaux ainsi formés par le rayonnement :

- NOYES [28] étudie une paire de radicaux formés par irradiation U.V. au sein d'un liquide : si, dans un temps de l'ordre d'une vibration moléculaire (10^{-13} sec), la diffusion n'a pas eu lieu, il y a recombinaison entre les deux radicaux R_i de la même paire (effet-cage). Dans un temps compris entre 10^{-9} et 10^{-11} seconde, cette recombinaison peut encore avoir lieu ; et pendant ce même laps de temps sous irradiation γ , on pourra avoir recombinaison de deux radicaux R_i et R_j de la même grappe. Enfin, lorsqu'un radical a échappé aux deux premières recombinaisons, il devient interceptable.

Le schéma général proposé par NOYES peut donc être appliqué au cas de la radiolyse :

(1) M $\rightsquigarrow$ R' + R'

(2) $R_i^{\cdot}$ + $R_i^{\cdot}$ $\longrightarrow$ M recombinaisons dans la cage

(3) $R_j^{\cdot}$ + $R_j^{\cdot}$ $\longrightarrow$ M recombinaisons dans la grappe

(4) R' + R' $\longrightarrow$ R_2 } radicaux interceptables

(5) R' + S' $\longrightarrow$ RS }

Dans les conditions où nous opérons (faible concentration d'intercepteur imposéepar leur faible solutilité : 10^{-2} à 10^{-1} M/l et par la nécessité de rendre l'effet direct négligeable), NOYES estime la fraction interceptable des radicaux à 40% du nombre total

de radicaux produits. Cette évaluation semble pessimiste ; elle n'est pas compatible avec les rendements radiochimiques déterminés expérimentalement.

- KUPPERMANN [29] obtient une valeur plus élevée. Il suppose que tous les radicaux sont formés dans des grappes avec une répartition initiale gaussienne à symétrie sphérique : 60% des radicaux survivraient après l'expansion de la grappe. A partir des données de KUPPERMANN, BOUBY [30] évalue (dans des conditions expérimentales voisines des nôtres) à 10^{-4} sec le temps qui s'écoule entre la formation des radicaux libres et leur interception. La comparaison de ce temps avec les estimations de NOYES pour la recombinaison dans la cage et dans la grappe montre que, effectivement, seule la réaction (4) peut entrer en compétition avec la réaction (5).

Le schéma cinétique de l'interception a été exposé par de nombreux auteurs [31,32] ; nous nous contenterons d'en rappeler l'essentiel :

(1) M $\rightsquigarrow$ $R^\cdot$ $\quad \emptyset I$

(2) $R^\cdot + R^\cdot \longrightarrow R_2 \quad k_2 (R^\cdot)^2$

(3) $R^\cdot + S^\cdot \longrightarrow RS \quad R_3(R^\cdot)(S^\cdot)$

La vitesse de disparition de l'intercepteur, V, est donnée par la formule

$$V = -\frac{dS^\cdot}{dt} = k_3(R^\cdot)(S^\cdot) = \frac{k_3}{2k_2} (S^\cdot)^2 \left[\left(1 + \frac{4 \emptyset I k_2}{k_3^2 (S^\cdot)}\right)^{1/2} - 1 \right]$$

Cette expression peut être simplifiée dans deux cas limites :

Si $(S^\cdot)$ est petit : $\quad V = \frac{k_3}{k_2^{1/2}} (\emptyset I)^{1/2} (S^\cdot)$

Si $(S^\cdot)$ est grand : $\quad V = \emptyset I$

La courbe représentant les variations de la vitesse de disparition de l'intercepteur V en fonction de sa concentration $(S^\cdot)$ présente une partie linéaire, de pente proportionnelle à $(\emptyset I)^{1/2}$ pour $(S^\cdot)$ petit, suivie d'un palier correspondant à la valeur $V = \emptyset I$ pour $(S^\cdot)$ grand. CHAPIRO [32] définit la concentration critique comme la plus faible concentration d'intercepteur à partir de laquelle la réaction de recombinaison ne dépasse pas 5% de la réaction d'interception. Il évalue :

$$(S^\cdot)_{crit} = 40 \frac{(k_1)}{(k_2)} (R^\cdot)$$

Lorsqu'on utilise une concentration d'intercepteur supérieure à la concentration critique, le rendement radiochimique G peut être calculé à partir de la vitesse de disparition de l'intercepteur, grâce à la formule

$$G = \frac{V}{I} \frac{N.10^2}{d.\ 10^3}$$

où V est la vitesse exprimée en moles/l/sec
I est le débit de dose d'exposition, exprimé en $eV.g^{-1}.s^{-1}$
d est la densité de la substance étudiée
N est le nombre d'Avogadro

B. - Méthode de polymérisation

Le monomère vinylique se comporte comme un intercepteur de radicaux : les radicaux libres formés dans un mélange de monomère M et de solvant X amorcent les chaines de polymérisation suivant le schéma simplifié ci-dessous :

amorçage	$\begin{cases} M \rightsquigarrow R^{\bullet} \\ X \rightsquigarrow R^{\bullet} \end{cases}$	$\emptyset I$
Propagation	$R^{\bullet} + M \longrightarrow RM^{\bullet}$	$k_p (R^{\bullet}) (M)$
terminaison	$RM_n^{\bullet} + RM^{\bullet} \longrightarrow P$	$k_t (RM_n^{\bullet})^2$
transfert de chaîne	$RM_n^{\bullet} + X \text{ (ou M)} \longrightarrow R'^{\bullet} + P$	$k_{tr}(RM_n^{\bullet})(X)$

La dernière réaction n'intervient pas dans la vitesse de polymérisation ; elle tend tout simplement à diminuer la longueur des chaînes matérielles.

Le rendement radicalaire G d'un mélange donné est proportionnel à la vitesse d'amorçage V_a (33)

$$G = \frac{V_a . N . 10^2}{10^3 d . I .}$$

où N, d, et I ont la même signification qu'au paragraphe précédent.

La vitesse d'amorçage est liée à la vitesse globale V_g par la relation

$$V_a = \frac{k_t}{k_p^2} \frac{V_g^2}{M^2}$$

Les constantes k_p et k_t ne sont pas connues ; mais, dans le cas présent, nous pouvons admettre avec CHAPIRO (34) que, quel que soit le solvant, le rapport k_t/k_p^2 reste le même pour un monomère donné, à condition toutefois que le degré de conversion soit assez faible pour que la viscosité ne s'accroisse pas notablement au cours de la réaction. Nous avons alors :

$$\frac{G}{G_o} = \frac{V_g^2}{V_{go}^2} \frac{(M_o)^2}{(M)^2} \frac{d_o}{d} \frac{I_o}{I}$$

Nous avons affecté d'un indice zéro les données concernant le monomère. Cette relation permet le calcul du rendement des mélanges monomère-solvant si l'on connait G_o.

Lorsque la vitesse de transfert de chaine est négligeable, la vitesse d'amorçage peut être calculée indirectement : si la terminaison s'effectue par recombinaison, le degré de polymérisation $\overline{DP}$ est donné par la formule :

$$\overline{DP} = 2 \frac{V_g}{V_a}$$

Lorsqu'on ne peut pas négliger la réaction de transfert, on montre que le degré de polymérisation est donné par la formule :

$$\frac{1}{DP} = \frac{kt^{1/2}}{k_p} \quad \frac{V_a^{1/2}}{(M)} + \frac{k_{tr}\,(S)}{k_p\,(M)}$$

La constante de transfert C_S se définit comme le rapport $C_S = \frac{k_{tr}}{k_p}$. Nous verrons que, dans le cadre de cette étude, la constante de transfert ne peut être négligée. En revanche, la comparaison des résultats obtenus par la première méthode et par la seconde méthode nous permettra d'évaluer la constante de transfert.

Cas particulier des polymérisations hétérogènes

Tous les calculs précédents sont valables lorsque la polymérisation s'effectue en phase homogène : les courbes de conversion en fonction de la dose d'irradiation sont des droites et la vitesse de polymérisation est proportionnelle à $I^{1/2}$. Lorsque la polymérisation s'effectue en phase hétérogène, c'est-à-dire lorsque le polymère précipite dans le mélange de monomère et de solvant, les courbes de conversion en fonction de la dose ne sont plus des droites. Il est alors impossible d'appliquer le calcul précédent, lequel suppose les constantes k_p et k_t indépendantes du degré de conversion.

Les concentrations de monomère utilisées n'autorisent pas à négliger l'effet direct du rayonnement sur le monomère, ni les phénomènes de sensibilisation et de protection dans les mélanges. Dès lors, la détermination absolue du rendement radiochimique du solvant est impossible et la méthode sera appliquée à l'étude semi-quantitative du rendement radicalaire de mélanges de solvants.

II. - ETUDE DES RADICAUX EN PHASE SOLIDE

Une partie des espèces actives peut être piégée dans une matrice solide et il est alors possible de les étudier et de les identifier par diverses méthodes physico-chimiques (I.R., U.V., RPE). C'est cette dernière méthode que nous avons choisie pour étudier en phase solide les tétrachlorures du groupe IVa (Chap.IV) et les méthylchlorosilanes (Chap.VI).

Examinons d'abord ce qui est caractéristique des irradiations en phase solide. La répartition initiale de l'énergie est sensiblement la même qu' en phase liquide et l'abaissement du potentiel d'ionisation [35] lorsqu'on passe de la phase liquide à la phase solide ne modifie pas de manière appréciable le nombre d'espèces ionisées et excitées. Il ne semble pas que les phénomènes d'excitation collective [36] jouent un rôle pour les substances que nous allons étudier.

La différence fondamentale entre la radiolyse en phase solide et en phase liquide réside dans la stabilisation, au moins partielle, des espèces actives : la durée de vie des ions positifs [27] se trouve augmentée par un abaissement de la température ; les réactions ioniques deviennent possibles à basse température. On a pu montrer [37] que, dans un verre, les électrons peuvent être piégés et non capturés par l'ion positif. On peut donc espérer observer, après irradiation en phase solide, les radicaux libres neutres et les ions radicalaires. Par ailleurs, la recombinaison dans la cage, de deux radicaux provenant de la même molécule excitée, est plus probable en phase solide qu'en phase liquide. La stabilisation d'une paire de radicaux aura lieu si l'un d'eux parvient à sortir de la cage, ou parfois, à réagir avec les molécules de la matrice, ce qui conduit à la formation d'un autre radical. Il semble que les phénomènes de diffusion soient prédominants, puisque les réactions chimiques sont très lentes à basse température. Les radicaux de petite taille ($H^{\cdot}$, $CH_3^{\cdot}$) diffuseront à basse température et se recombineront entre eux ; on observe en général les radicaux relativement encombrants par RPE. Le départ d'un fragment petit ($H^{\cdot}$ ou $CH_3^{\cdot}$ par exemple) favorisera la stabilisation ; il sera

souvent éjecté avec une énergie cinétique notable.

L'étude du signal RPE obtenu après irradiation en phase solide permet de déterminer :

a) le nombre total de radicaux piégés : la surface comprise entre la courbe d'absorption et l'axe est proportionnelle au nombre d'entités radicalaires présentes dans l'échantillon.

b) la température de disparition des radicaux : si l'on élève la température après irradiation, le nombre total de radicaux reste en général constant jusqu'à une certaine température T_D. SZWARC [38] et MARX [39] ont montré sur un grand nombre d'exemples que cette température correspond, soit au point de fusion, soit au premier point de transition de la matrice. A la température T_D, on observe une diminution du nombre de radicaux. Il peut arriver qu'une espèce radicalaire disparaisse pour une température inférieure à T_D. On observe alors un autre palier après disparition du premier radical.

c) l'identification des entités radicalaires : nous ne développerons pas ici la technique d'identification des radicaux à partir de la structure hyperfine du signal RPE[40,41] Remarquons toutefois que, si la température de l'échantillon est très légèrement inférieure à T_D, la rigidité du milieu diminue, les mouvements deviennent possibles, l'anisotropie du champ est diminuée, car la rotation de certains groupements ($\dot{C}Cl_3$ ou $\dot{C}H_3$) ou de l'ensemble de la molécule devient possible. Dans le cas des molécules que nous avons étudiées - qui sont toutes plus ou moins sphériques - ces mouvements de rotation jouent un rôle important. Les spectres sont alors mieux résolus, ils se découpent suivant un certain nombre de raies permettant l'identification des radicaux correspondants, ce qui, parfois, n'est pas possible à basse température.

- 0 -

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I. - PURIFICATION ET CONSERVATION DES PRODUITS

La plupart des substances que nous avons étudiées sont des substances très hydrolysables au contact de l'humidité de l'air, ce qui a présenté de grosses difficultés expérimentales.

Les produits ont été manipulés sous azote sec dans une boîte à gants et conservés sous vide dans des ampoules scellées.

Les produits hydrolysables ($SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, $(CH_3)_3\,SiCl$, $(CH_3)_2SiCl_2$, CH_3SiCl_3) sont des produits "Fluka" ; nous les avons purifiés en éliminant le chlore [42] par barbottage sur du mercure, l'acide chlorhydrique par évaporation sous vide primaire. Enfin, nous les avons toujours évaporés et condensés sous vide pour éliminer les produits d'hydrolyse (silice, silicones, etc...).

Les substances non hydrolysables (CCl_4, styrène, méthacrylate de méthyle, $(CH_3)_2CCl_2$, CH_3CCl_3) ont été bidistillées et conservées sous vide sur hydrure de calcium à l'abri de la lumière. Le chlorure de tertiobutyle a été purifié par fusion de zone.

Le DPPH a été préparé par la méthode de POIRIER [43] à partir du chlorure de picryle et de chlorhydrate de diphénylamine ; il a été recristallisé dans le mélange benzène-ligroïne [44] et séché sous vide à 70°C pendant 3 jours.

Nous avons utilisé l'anthracène Prolabo, sans purification ultérieure.

II. - IRRADIATIONS

Nous avons utilisé trois sources de ^{60}Co, respectivement de 15, 280 et 2500 curies. La détermination des doses et des débits de dose était faite à l'aide du dosimètre de Fricke ($G_{Fe^{+++}} = 15,5$).

Les doses totales étaient comprises, pour les irradiations en phase liquide, entre 0 et 0,02 Mrads, et pour les irradiations en phase solide entre 0 et 100 Mrads.

Ces irradiations ont été effectuées à trois températures différentes :

293°K (température de la pièce d'irradiation) - irradiations en phase liquide -
178°K (thermostat à acétone solide)
77°K (thermostat à azote liquide) } irradiations en phase solide.

III. - DETERMINATION DES RENDEMENTS RADIOCHIMIQUES PAR LA METHODE D'INTERCEPTION

Nous avons utilisé des ampoules de pyrex sur lesquelles sont soudées des cellules de quartz (épaisseur 1mm ou 1cm) ; ce dispositif permet, au cours de l'irradiation, de déterminer par spectrophotométrie la concentration de l'intercepteur.

L'intercepteur (anthracène ou DPPH) est d'abord introduit en solution dans le tétrachlorure de carbone et séché sous vide pendant plusieurs heures afin d'éliminer complétement le solvant. Le produit à étudier est alors transféré, sans contact avec l'air, dans l'ampoule ; à cet effet, l'ampoule de mesure et la "réserve de solvant" sont munies de "queues de cochon". Le volume de produit est déterminé en le condensant dans une pipette graduée au dizième, soudée sur l'appareil à vide.

Avant chaque expérience, la verrerie a été séchée et dégazée plusieurs heures pour éliminer l'eau adsorbée sur le verre. Pour certaines expériences, l'ampoule d'irradiation a été séchée sous vide poussé (10^{-4} à 10^{-5}mm de mercure) pendant 24 heures dans un four à 300°C.

Nous avons déterminé les concentrations d'anthracène à 3600 Å (pour ce maximum d'absorption, $\varepsilon = 0{,}8.10^{-4}$ $l.mole^{-1}.cm^3$). Les concentrations de DPPH ont été déterminées à 8000 Å.

Toutes nos déterminations de rendement ont été faites avec une concentration d'intercepteur supérieure à la concentration critique.

Dans ces conditions, le rendement de disparition de l'intercepteur S, G(-S) est proportionnel au rapport $\frac{V}{I}$, V étant la vitesse de consommation de l'intercepteur et I le débit de dose.

IV. - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

L'irradiation a été faite dans des ampoules de quartz "Suprasil", de 5mm de diamètre. Le remplissage de ces ampoules est effectué, comme précédemment, par évaporation sous vide.

Après irradiation à 77°K ou 178°K, l'échantillon était transféré dans la cavité du spectrographe RPE. Le refroidissement de cette cavité était assuré par un courant d'azote sec refroidi dans l'azote liquide [45]. La température minimum ainsi obtenue est 82°K ; l'évolution du spectre RPE était suivie au cours du réchauffement de l'échantillon.

V. - POLYMERISATION

Les ampoules d'irradiation sont surmontées d'un capillaire étalonné permettant de suivre l'avancement de la polymérisation. La dilatométrie est effectuée à 25°C dans un thermostat à eau. La masse moléculaire du polymère est déterminée par viscosimétrie à 25°C dans le benzène (polystyrène) ou le chloroforme (poly-MMA). Pour le polystyrène, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est reliée à la masse moléculaire par la formule:[46]

$$M_n = 184.000\ [\eta]^{1,40}$$

Pour le polyméthacrylate, nous avons utilisé les données de BAYSAL [47]:

$$M_n = 180.000\ [\eta]^{1,26}$$

VI. - DOSAGES CHIMIQUES DES PRODUITS FORMES PAR RADIOLYSE

Le chlore a été dosé par spectrophotométrie : nous avons condensé sous vide la solution irradiée dans un ballon contenant une quantité connue d'iodure de potassium 2N et dosé l'iode dégagé par spectrophotométrie à 500 mμ.

L'acide chlorhydrique a été dosé par la même méthode que le chlore (en présence, cette fois-ci, d'iodate de potassium).

Par ailleurs, pour certaines expériences, nous avons ajouté à la solution irradiée une quantité connue de DPPH et mesuré la quantité de DPPH consommée (1 molécule d'acide chlorhydrique consomme 2 molécules de DPPH).

Le phosgène a été hydrolysé par addition d'eau dans le produit irradié. L'acide chlorhydrique ainsi formé a été dosé par la méthode précédente.

L'hexachloréthane et le tétrachloréthylène ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse sur un appareil Aerograph (colonne de silicone à 50°C et 120°C).

Le gaz carbonique et l'oxyde de carbone ont été dosés par chromatographie en phase gazeuse à 30°C sur un appareil Perkin-Elmer (colonne de silicagel pour le gaz carbonique et un tamis moléculaire pour l'oxyde de carbone).

VII. - ANALYSE PAR ACTIVATION

Nous avons déterminé par activation neutronique le nombre d'atomes de chlore fixés sur une molécule de DPPH. Cette méthode [48] permet de doser des quantités très faibles (5 à 200ppm) dans un échantillon de quelques milligrammes. Ce travail a été effectué en collaboration avec S. MAY, que nous tenons à remercier ici.

- 0 -

CHAPITRE III

RADIOLYSE DES TETRACHLORURES DE CARBONE, DE SILICIUM, DE GERMANIUM ET D'ETAIN EN PHASE LIQUIDE

Seul le tétrachlorure de carbone avait été étudié en phase liquide de manière approfondie. La plupart de ces travaux ont été effectués par la méthode d'interception (DPPH, Br_2, I_2, anthracène). Nous avons également utilisé cette méthode pour étudier les autres tétrachlorures. Dans le choix de l'intercepteur, nous avons été guidés par plusieurs impératifs : l'intercepteur doit être soluble dans toutes les substances étudiées et ne réagir, ni avec celles-ci, ni avec les traces d'acide chlorhydrique provenant d'une légère hydrolyse des tétrachlorures étudiés. Or le DPPH est fort peu soluble dans le tétrachlorure de silicium et réagit avec les traces d'acide chlorhydrique ; l'iode réagit avec le tétrachlorure de silicium. Dès lors, le seul intercepteur que nous ayons pu utiliser a été l'anthracène.

Avant d'aborder la description de nos résultats expérimentaux, nous allons examiner un certain nombre de question qui seront utiles au cours de la discussion : dans la première partie de ce Chapitre, nous discuterons l'efficacité de l'anthracène comme intercepteur ; la seconde partie sera consacrée à envisager l'ensemble des résultats concernant la radiolyse du tétrachlorure de carbone. Enfin, dans la troisième partie, nous étudierons la radiolyse des autres tétrachlorures.

I. - ETUDE DE LA RADIOLYSE DE SUBSTANCES ORGANIQUES EN PRESENCE D'ANTHRACENE

L'anthracène a été utilisé comme intercepteur de radicaux par NORMAN [49] pour les systèmes chimiques, puis par KRENZ [50], CHARLESBY [51], IVANOFF [52] et MASANET [52, 53] lors de l'irradiation de substances organiques. Le schéma général de l'interception exposé au Chapitre I doit, dans ce cas particulier, être complété par les réactions de disparition du radical $RA^{\cdot}$ (produit d'addition d'un radical $R^{\cdot}$ sur une molécule d'anthracène). Le schéma complet se présente donc comme suit :

(1) M $\rightsquigarrow$	$R^{\cdot}$	$\emptyset I$
(2) $R^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow$	R_2	$k_2 (\dot{R})^2$
(3) $R^{\cdot} + A \longrightarrow$	$RA^{\cdot}$	$k_3 (\dot{R})(A)$
(4) $RA^{\cdot} + R^{\cdot} \longrightarrow$	RAR	$k_4 (RA^{\cdot})(\dot{R})$
(5) $RA^{\cdot} + RA^{\cdot} \longrightarrow$	RAAR	$k_5 (RA^{\cdot})^2$

L'utilisation de l'anthracène comme intercepteur a été très controversée : la cinétique de l'interception varie d'un composé à l'autre, l'anthracène est connu pour son aptitude à capter les électrons lents et à former des complexes avec beaucoup de substances ; par ailleurs, c'est un excellent agent de transfert d'excitation. Nous allons aborder tout à tour chacune de ces questions pour savoir quelles sont les limites d'application de cette méthode.

A. - Cinétique de l'interception

La vitesse de disparition de l'anthracène est donnée par la relation :

$$V\ (-A) = k_3\ (R^{\cdot})(A) \qquad (1)$$

Si nous appliquons l'hypothèse d'état quasi-stationnaire aux radicaux $R^{\cdot}$ et $RA^{\cdot}$, nous obtenons les équations suivantes :

$$\emptyset I = k_2(R^{\cdot})^2 + k_3(R^{\cdot})(A) + k_4(RA^{\cdot})(R^{\cdot}) \qquad (2)$$

$$k_3(R^{\cdot})(A) = k_4(RA^{\cdot})(R^{\cdot}) + k_5(RA^{\cdot})^2 \qquad (3)$$

Les concentrations $(R^{\cdot})$ et $(RA^{\cdot})$ ne peuvent pas être calculées explicitement. Une méthode approchée a été développée par CHARLESBY [51]. En collaboration avec J. DURUP (que nous tenons à remercier ici), nous avons cependant suivi un traitement plus rigoureux. $(R^{\cdot})$ et $(RA^{\cdot})$ peuvent être éliminées dans le système de relations (1), (2) et (3). En introduisant les paramètres sans dimension :

$$z = \frac{k_2}{k_3^2}\,\frac{\emptyset I}{(A)^2} \qquad a = \frac{k_2\ k_5}{k_4^2} \qquad y = \frac{G_R}{G\ (-A)} = \frac{\emptyset I}{V\ (-A)}$$

on obtient l'équation :

$$(a-1)z^2 + \left[2\ (a-1)y - (2a-1)y^2\right] z + ay^2(y-1)^2 = 0 \qquad (4)$$

Examinons les deux cas limites :

1) [A] grand (c'est-à-dire lorsque $z \longrightarrow 0$)

Deux cas sont à considérer suivant les valeurs de a :
- si $a \neq 0$, la relation (4) devient $ay^2(y-1)^2 = 0$, d'où $y = 1$
- si $a \neq 0$, la relation (4) devient $z + 2y - y^2 = 0$, d'où $y = 2$

Pour les fortes concentrations d'anthracène et suivant les valeurs de a, le rendement de disparition d'anthracène est donc égal soit au rendement radicalaire, soit à la moitié de celui-ci. Les résultats expérimentaux obtenus par les différents auteurs sont (Tableau I) en bon accord avec nos prévisions. Selon l'importance relative des réactions (4) et (5) - déterminée par la valeur de $a = \frac{k_2 k_5}{k_4^2}$ - deux cinétiques différentes sont possibles.

2) A petit, c'est-à-dire lorsque z est grand, la relation (4) devient

$$(a-1)z^2 - (2a-1)y^2\ z + ay^4 = 0 \qquad (5)$$

Cette équation admet, pour $a \neq 0$, deux solutions

$$y^2 = 2z$$

$$y^2 = \frac{a}{a-1}\ z$$

La seconde solution n'a pas de sens si $a < 1$; donc, pour raisons de continuité, nous conserverons seulement la première solution.

A la limite pour $a \neq 0$, l'équation (5) admet une solution :

$$y^2 = z$$

De manière générale, l'équation (5) admet pour solution :

$$y^2 = Kz \quad \text{ou} \quad \frac{G_R}{G(-A)} = \frac{k_2^{1/2}}{k_3} \; K \; \frac{(\phi I)^{1/2}}{A}$$

avec K = 2 si a $\neq$ 0 et K = 1 si a # 0

La courbe représentant les variations de G(-A) en fonction de A est donc, pour une intensité donnée, une droite de pente :

$$\frac{k_3}{k_2^{1/2}} \cdot \frac{G_R}{K\,(\phi I)^{1/2}}$$

Les résultats expérimentaux de CHARLESBY[51] (cyclohexane) et de MASANET[52,53] (tétrachlorure de carbone) nous ont permis de calculer le rapport $\frac{k_2^{1/2}}{k_3}$ pour ces deux substances et d'en déduire k_3, connaissant k_2. Nous avons adopté la même valeur de k2 que CHARLESBY et BOUBY[30], à savoir $k_2 = 10^9$ mole^{-1}.l.s^{-1} ; nous pourrons ainsi comparer aux nôtres les valeurs de k_3 obtenues par ces deux auteurs. Remarquons que, d'après STEACIE[54], la constante k_2 pour les radicaux $\dot{CCl_3}$ (et donc, pour raison d'encombrement stérique, $\dot{C_6H_{11}}$) est sensiblement plus faible : $k_2 = 5.10^7$ mole^{-1}.l.s^{-1}.

TABLEAU I

	CCl_4	C_6H_{12}	CH_3OH
G(-A)	9	6	5
G_R	18	6	10
y	2	1	2
$\frac{k_2^{1/2}}{k_3}$	0,1	0,35	
k_3	$1,5.10^5$ (*)	$0,9.10^5$ (**)	
a	0	1,5	

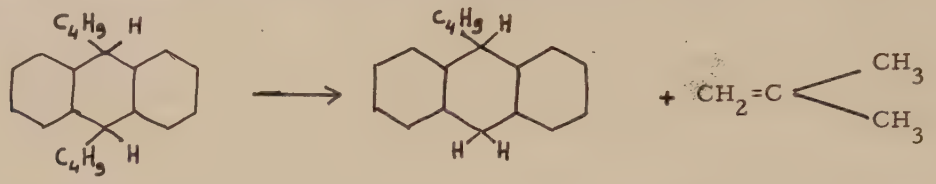
(*) Cette valeur doit être rapprochée de celle qui a été calculée par BOUBY[30] pour le DPPH : $k_3^{DPPH} = 2.10^5$

(**) CHARLESBY[51], pour le cyclohexane, a obtenu pour k_3^A la valeur $0,6.10^5$

La valeur de la constante k_3 du tétrachlorure de carbone est supérieure à celle du cyclohexane. Les radicaux $\dot{CCl_3}$ sont donc, comme l'avaient prévu LEVY et SZWARC[55], plus réactifs vis-à-vis de l'anthracène que les radicaux $\dot{C_6H_{11}}$. La réaction (3), réaction d'interception, est dans tous les cas une réaction relativement lente ; les facteurs stériques y jouent un rôle important.

L'examen des modèles moléculaires confirme l'importance de l'encombrement stérique pour les réactions (3), (4) et (5). La fixation d'un radical $\dot{C_6H_{11}}$ sur une molécule d'anthracène déforme celle-ci, de sorte qu'il n'est pas possible de fixer un second radical sur la même molécule. La terminaison aura alors lieu par recombinaison de deux radicaux (RA˙). Un tel effet d'encombrement stérique a également été mis en évidence

par GERDIL et LUCKEN[56] lors de l'addition du bromure de tertiobutyle sur l'anthracène ; dans ce cas, le composé résultant de l'addition de deux radicaux libres se décompose à la température ordinaire



Enfin, un certain nombre de radicaux, pour des raisons d'encombrement stérique, ne peuvent pas être interceptés par l'anthracène.

Déterminons l'importance relative des réactions(4) et (5). La relation (4) permet de calculer a connaissant y et z :

$$a = \frac{z^2 + 2yz - y^2 z}{z^2 + 2yz - 2y^2 z + y^2 (y-1)}$$

Dans le cas du cyclohexane, nous avons obtenu a = 1,5±0,4. Dans le cas du tétrachlorure où a est très petit, aucune détermination de a n'a pu être effectuée.

Le rapport des vitesses des réactions(4) et (5) est donné par la relation :

$$\frac{v_4}{v_5} = \frac{k_5(RA^{\cdot})}{k_4(R^{\cdot})} = (A)\ \frac{a k_3^2}{k_2 V}\left[\frac{\emptyset I}{V} - 1\right] - a$$

Pour le cyclohexane, pour lequel $a \neq 0$, nous pouvons vérifier que, lorsque la concentration d'intercepteur est grande, $k_5(RA^{\cdot}) \gg k_4(R^{\cdot})$. La réaction de terminaison est bien dans ce cas la réaction (5). Pour le tétrachlorure de carbone, nous ne connaissons pas l'ordre de grandeur de a et il ne nous est pas possible d'estimer le rapport $\frac{v_4}{v_5}$

B. - Capture des électrons par l'anthracène

L'aptitude de l'anthracène à capter les électrons est connue depuis longtemps ; l'anion A^- ainsi formé est très réactif vis-à-vis des radicaux libres. En présence d'une substance capable de capter les électrons, il peut y avoir compétition entre la capture des électrons par celle-ci et par l'anthracène.

Dans le cas du tétrachlorure de carbone, d'après HAMILL[37, 57, 58], la compétition est en faveur de la formation de CCl_4 ; on pourra alors négliger la capture des électrons par l'anthracène. Pour une substance X quelconque, il est nécessaire de comparer l'attachement électronique sur l'anthracène et sur la substance X. Si la section efficace d'attachement est plus élevée pour l'anthracène que pour la substance étudiée, on peut prévoir que la réaction d'attachement dissociatif

$$e_{lent} + X \longrightarrow X^- \longrightarrow a^- + b^{\cdot}$$

sera diminuée, sinon éliminée.

C. - Réactions de transfert d'énergie et de transfert de charge

Le premier état excité de l'anthracène[59] (3,2eV) a une énergie assez faible pour que le transfert d'énergie d'excitation de la plupart des solvants étudiés sur l'anthracène soit possible ; d'où une protection de la radiolyse du solvant considéré par l'anthracène. De manière analogue, on peut prévoir que les réactions de transfert de charge :

$A + X^+ \longrightarrow A^+ + X$ pourront se produire, car le potentiel d'ionisation de l'anthracène est assez bas (7,8eV)[60]. Dans le cas du tétrachlorure de carbone, ces deux transferts sont possibles. Cependant, la concentration d'anthracène est assez faible (10^{-3} M) pour que nous puissions sans grande erreur négliger cet effet de protection.

D. - Complexes entre l'anthracène et les substances étudiées

Le spectre U.V. de l'anthracène dans un certain nombre de substances montre qu'il existe une association moléculaire du type transfert de charge[61] entre l'anthracène et les substances étudiées (tétrachlorure de carbone [62] et tétrachlorure d'étain[63]). Ce complexe est suffisamment labile pour ne pas perturber la réaction d'interception.

Nous voyons par tout ce qui précède que l'anthracène peut être utilisé comme intercepteur ; la constante de vitesse k_3 de la réaction d'interception est voisine de celle qui a été calculée en présence de DPPH. Nous avons souligné l'effet déterminant de l'encombrement stérique sur la cinétique d'interception. Dans chaque cas particulier, nous étudierons la capture des électrons par la substance irradiée. Il ne nous semble pas que l'existence de complexes du type transfert de charge et des réactions de transfert d'énergie modifient de manière appréciable la cinétique d'interception par l'anthracène.

II. - RADIOLYSE DU TETRACHLORURE DE CARBONE

De nombreux auteurs [30][64 à 70] ont étudié le mécanisme de radiolyse du tétrachlorure de carbone. Nous résumerons brièvement leurs conclusions, lesquelles pourront servir de base à la discussion de nos résultats expérimentaux.

A. - Mécanisme de radiolyse

La décomposition des molécules excitées CCl_4^* conduit à deux types de rupture :

$$CCl_4^* \longrightarrow CCl_3^\bullet + Cl^\bullet \qquad (I)$$

$$CCl_4^* \longrightarrow \ddot{C}Cl_2 + Cl_2 \qquad (II)$$

Après décomposition des ions positifs ou négatifs formés par le rayonnement, on obtient les entités suivantes Cl^- et $CCl_3^\bullet$, ou CCl_3^+ et $Cl^\bullet$. Par la méthode d'interception, on ne peut distinguer entre ces décompositions et la réaction (I).

En l'absence d'intercepteur, ces réactions conduisent toutes deux au chlore et à l' hexachloréthane ; en effet le tétrachloréthylène, s'il se forme, réagit soit avec les radicaux chlore, soit avec le chlore moléculaire. En présence d'intercepteur, l'identification des produits d'addition des radicaux sur l'intercepteur permet de mettre en évidence $CCl_3^\bullet$ et $Cl^\bullet$ seulement ; en présence de brome, on observe CCl_3Br et $ClBr$[70] ; en présence d'oxyde azotique [64], CCl_3NO et $ClNO$; en présence de cyclohexane [30], HCl et $CHCl_3$. Il n'est cependant pas impossible que le radical $\ddot{C}Cl_2$ se forme, mais qu'il ne puisse être observé dans nos conditions expérimentales. Recemment, WESCOTT[71] l'a mis en évidence lors de la pyrolyse du tétrachlorure de carbone en présence d'éthylène : la présence de dichlorocyclopropane et de tétrachloréthylène parmi les produits de la pyrolyse indique la formation de radicaux $\ddot{C}Cl_2$ (qui réagissent soit entre eux, soit avec l'éthylène présent). Or, lors d'études antérieures [72] faites en l'absence d'éthylène la pyrolyse du tétrachlorure de carbone avait seulement conduit à la formation de chlore et d'hexachloréthane.

Parmi les réactions radicalaires de $CCl_3^\bullet$ et de $Cl^\bullet$, la réaction de retour $CCl_3^\bullet + Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + Cl^\bullet$ est assez probable, car son énergie d'activation est de

8 kcal/mole [54]. SCHULTE [65] interprète ainsi les résultats qu'il obtient pour la réaction d'échange observée par irradiation du chlore 37 dans le tétrachlorure de carbone. Il y aura compétition entre la réaction du chlore moléculaire avec l'intercepteur et avec les radicaux $CCl_3^{\bullet}$ présents. Cette réaction de retour, si elle a lieu, contribue donc à diminuer le rendement de disparition de l'intercepteur.

B. - Rendements radiochimiques du tétrachlorure de carbone

Les rendements de disparition de l'anthracène et du DPPH dans le tétrachlorure de carbone sont les suivants :

$G(-A) = 9,1$
$G(-DPPH) = 18$

Par la méthode d'analyse par activation, nous avons déterminé [73] le nombre d'atomes de chlore fixés sur une molécule de DPPH et nous avons trouvé $n = 1,7 \pm 0,2$. IVANOFF [74], par une méthode chimique, a déterminé le nombre d'atomes de chlore fixés sur une molécule d'anthracène : $n = 3,4$. Le déficit en chlore observé dans les deux cas peut être attribué à une légère décomposition des produits d'addition. Ces deux résultats nous apportent une confirmation de l'étude cinétique de l'interception : deux radicaux sont fixés par l'anthracène, un seul par le DPPH. S'il en est ainsi, les valeurs des rendements de disparition des intercepteurs sont également en bon accord.

Comparons maintenant ces valeurs à celles du Tableau II. D'après BOUBY [30], lors d'irradiation en présence de cyclohexane, le bilan stoechiométrique conduit à un rendement en coupures $G_{CCl_3\text{-}Cl} = 9,3$. ABRAMSON [70] trouve $G(-\frac{1}{2} Br_2) = 9$. Les déterminations effectuées par les différents auteurs en présence d'iode sont beaucoup plus dispersées : $9 < G(-\frac{1}{2} I_2) < 12$. Dans le cas de l'oxyde azotique [64], la détermination des rendements en produits formés n'est pas complète; il n'est donc pas possible de faire un bilan.

L 'ensemble des résultats montre que nous pouvons adopter pour les rendements radiochimiques du tétrachlorure de carbone les valeurs suivantes :

$G_{R^{\bullet}} = 18$

$G(C\text{-}Cl) = 9$

C. - Effet de l'eau sur la radiolyse du tétrachlorure de carbone

Lorsque le tétrachlorure n'est pas séché, les traces d'eau modifient le rendement de disparition de l'anthracène. MASANET [53], en ne prenant pas toutes les précautions nécessaires, a observé :

-Un rendement de disparition d'anthracène inférieur à 9 : $G(-A) = 7$

-La formation d'acide chlorhydrique avec un rendement : $G(HCl) = 3,0$

Le tableau III montre la corrélation entre G(-A) et G(HCl) pour des échantillons séchés dans des conditions différentes.

TABLEAU II

RADIOLYSE DU TETRACHLORURE DE CARBONE EN ABSENCE ET EN PRESENCE D' INTERCEPTEUR

Nature de l'intercepteur	Rendements	Auteurs
Sans intercepteur	$G(Cl_2) = 0,8$ $G(C_2Cl_6) = 0,8$	SCHULTE (65)
$^{37}Cl_2$	$G(C_2Cl_6) = 0,8$ $G(Cl_2) = 0,8$ $G(\dot{C}Cl_3) = 7$ $G(\dot{C}Cl_3)+2G(C_2Cl_6) = 8,6$	SCHULTE (65)
Br_2	$G(-\frac{1}{2}Br_2) = 9$	ABRAMSON (70)
I_2	$G(-\frac{1}{2}I_2) = 12,2$ " = 11 " = 9	ABRAMSON (70) BOUBY(30) RABILLOUD (66)
NO	$G(CCl_3NO) = 4,9$ $G(Cl_2) = ?$ $G(C_2Cl_6) = ?$ $G(ClNO) = ?$	HENGLEIN (64)
O_2	$G(Cl_2) = 3,0$ " = 3,6	ABRAMSON (63) SPURNY (67,68)
C_6H_{12}	$G(HCl) = 3,5$ $G(C_2Cl_6)=2,8$ $G(Cl_2) = 0$ $G(CHCl_3)= 4,0$ $G(C_6H_{11}Cl)=5,4$ $G(C_6H_{11})_2 = ?$	BOUBY (30)
DPPH	$G(-DPPH) = 18$	Ce travail, (69) et BOUBY (30)
anthracène	$G(-A) = 9,1$ $G(HCl) = 0,5$ $G(Cl_2) = 0$	ce travail

Nous pouvons tout de suite remarquer que le comportement des échantillons III et IV est pratiquement le même. Par ailleurs, l'écart observé pour les rendements de disparition de DPPH entre les échantillons I et III n'est pas significatif : il ne semble donc pas que le rendement de disparition du DPPH soit affecté par les traces d'eau, contrairement à ce qui se passe pour l'anthracène.

Nous avons envisagé sans succés plusieurs hypothèses pour interpréter ces résultats. Nous avons vu que la réactivité du DPPH et de l'anthracène vis-à -vis des radi -

TABLEAU III

Echantillon I	saturé d'eau
Echantillon II	séché 2 heures sur hydrure de calcium et conservé sous vide
Echantillon III	conservé sous vide sur hydrure de calcium
Echantillon IV	même conservation que pour l'échantillon III, mais l'ampoule d'irradiation a été séchée sous vide pendant 24 heures à 300°.

Echantillon	G(-A)	G(HCl)	G(-DPPH)
Echantillon I	7	3,0	$17,6 \pm 0,5$
Echantillon II	8,4	1,5	
Echantillon III	9,0	0,5	$17,0 \pm 0,6$
Echantillon IV	9,1	0,5	

caux est la même ; il ne peut donc s'agir d'une mauvaise interception des radicaux par l'anthracène. Par ailleurs, la décomposition du dichloro-9-10-anthracène en chlor-9-anthracène n'est pas influencée par l'eau [75] ; par conséquent, si tout l'acide chlorhydrique était formé par cette réaction, le rendement G(HCl) devrait rester constant quelle que soit la quantité d'eau présente. Nous avons également envisagé une réaction [76] entre l'eau et les anions polyaromatiques : il nous semble toutefois que, en présence de tétrachlorure de carbone, l'anion A^- ne puisse pas subsister assez longtemps pour que cette réaction soit possible [77]. Par contre, les anions polyaromatiques formés sous rayonnement par addition d'un ion négatif sur l'anthracène sont peut-être assez stables pour que l'addition d'eau ait lieu. Aucune donnée ne permet de vérifier cette hypothèse.

III. - ETUDE COMPAREE DE LA RADIOLYSE DES TETRACHLORURES DU GROUPE IVa

Examinons maintenant les résultats que nous avons obtenus pour les autres tétrachlorures.

A. - Résultats expérimentaux

TABLEAU IV

Substance	G(-A)
CCl_4	9
$SiCl_4$	3
$GeCl_4$	0,15
$SnCl_4$	non mesurable

Les valeurs des rendements de disparition de l'anthracène se répartissent en deux groupes (tableau IV) : tétrachlorures de carbone et silicium d'une part, tétrachlorures de germanium et d'étain d'autre part.

Les rendements de disparition d'anthracène dans ces deux dernières substances semblent les classer parmi les substances très peu radiosensibles (benzène [30]), ce qui peut paraître anormal pour des dérivés halogénés.

Au début de ce chapitre, nous avons dit que deux facteurs sont susceptibles de diminuer le rendement de disparition de l'anthracène : l'effet d'encombrement stérique et la capture d'électrons lents par l'anthracène. Nous examinerons d'abord ces deux points

afin de savoir s'ils ne peuvent pas expliquer les faibles valeurs que nous avons observées pour les tétrachlorures de germanium et d'étain.

1) Encombrement stérique

Bien que la distance X-Cl[5] augmente de 23% lorsqu'on passe du radical $CCl_3^{\bullet}$ au radical $SnCl_3^{\bullet}$, l'examen des modèles moléculaires montre que l'augmentation de la taille de l'atome central ne modifie pas la capacité d'interception des radicaux $XCl_3^{\bullet}$. L'effet de l'encombrement stérique ne peut donc interpréter le résultat que nous avons obtenu.

2) Capture d'électrons lents par l'anthracène

D'après LOVELOCK[78], l'attachement électronique sur l'anthracène est plus faible que l'attachement sur le tétrachlorure de carbone. Il n'a pas étudié l'attachement électronique sur les autres tétrachlorures. C'est pourquoi, en collaboration avec BOUBY[79] (que nous tenons à remercier ici), nous avons étudié l'attachement d'électrons de faible énergie (0 à 1eV) sur les tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain (ces déterminations de la "fréquence d'attachement" ν sont effectuées en phase gazeuse sous des pressions variant entre 30 et 200 torr). Dans le Tableau V, nous donnons les résultats de BOUBY en fonction de ceux de LOVELOCK pour une série de substances. Si nous représentons en coordonnées logarithmiques les résultats de BOUBY, en fonction de ceux de LOVELOCK (Fig. 1), nous pouvons interpoler une valeur de la fréquence d'attachement électronique sur l'anthracène susceptible d'être comparée aux résultats expérimentaux de BOUBY :

$$\nu_{anthr.} = 5.10^6 \text{ sec}^{-1}\text{torr}^{-1}$$

Cette valeur de ν est inférieure à celles des tétrachlorures de germanium et d'étain :

$$\nu_{GeCl_4} = \nu_{SnCl_4} \simeq 7.10^7 \text{ sec}^{-1}\text{torr}^{-1}$$

et si l'on tient compte de la très faible quantité d'anthracène présente, il paraît peu probable que l'attachement électronique sur l'anthracène puisse être efficace et contribue à diminuer les rendements de disparition de l'anthracène.

TABLEAU V

Substances	BOUBY ν sec^{-1} torr^{-1}	LOVELOCK τ unités arb.
CCl_4	8.10^9	7.000
$SiCl_4$	5.10^9	
$GeCl_4$	7.10^7	
$SnCl_4$	6.10^7	
A		12
C_6H_5Cl	$1,1.10^5$	1
MeOH	$0,4.10^3$	
C_6H_6	$1,5.10^3$	0,01

B. - Mécanisme de radiolyse

Comme pour le tétrachlorure de carbone, deux réactions primaires radicalaires sont possibles :

$$XCl_4^* \longrightarrow XCl_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \qquad (I)$$

$$XCl_4^* \longrightarrow \ddot{X}Cl_2 + Cl_2 \qquad (II)$$

Nous avons vu que la décomposition des ions XCl_4^+ et XCl_4^- conduit aux mêmes entités que la réaction (I). La méthode d'interception ne fournit pas de renseignements sur

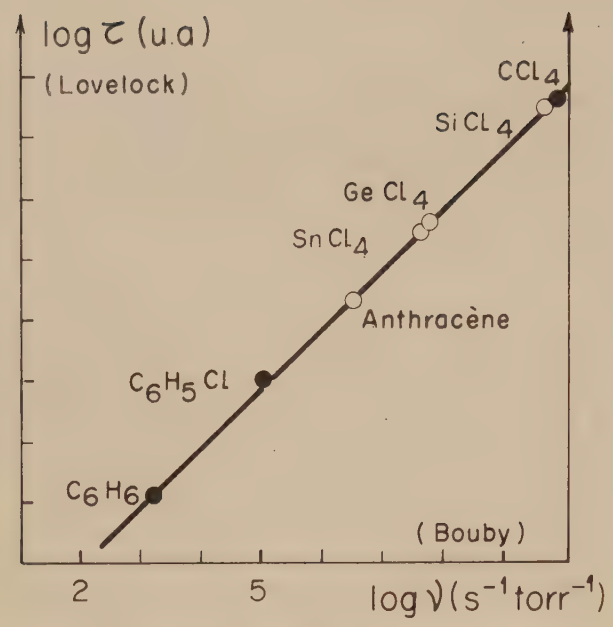


Fig. I – Echelle logarithmique des fréquences d'attachement électronique.

l'acte primaire lui-même. Deux faits permettent cependant de penser que la radiolyse des quatre tétrachlorures conduit à la formation du radical $XCl_3^{\bullet}$:

-le radical $XCl_3^{\bullet}$ a été identifié (voir Chap.IV) après irradiation des quatre tétrachlorures et piégeage des entités actives (les rendements en radicaux observés sont très différents).

-Si_2Cl_6 [80] et Ge_2Cl_6 [81] ont pu être préparés par décharge électrique dans du tétrachlorure de silicium et de germanium. L'étude quantitative de leur formation n'a pas été faite.

Par ailleurs, la réaction (II) joue certainement un rôle important. Rappelons que si dans le cas du tétrachlorure de carbone cette réaction a été mise en évidence au cours de la pyrolyse, on n'a pas pu l'observer lors de la radiolyse car $\ddot{C}Cl_2$ est très réactif. La stabilité de l'entité $\ddot{X}Cl_2$ croit du carbone à l'étain et les résultats que nous avons obtenus pour le tétrachlorure d'étain mettent en évidence l'importance de cette réaction : au cours de l'irridiation en présence d'anthracène, l'ampoule contenant le mélange anthracène - tétrachlorure d'étain devient opalescente (cette opalescence perturbe d'ailleurs nos mesures de la vitesse de disparition d'anthracène). On peut penser qu'elle est due à la présence de chlorure d'étain divalent. La quantité de produit précipité est trop faible pour que son rendement radiochimique ait pu être déterminé. Notre résultat peut être rapproché de celui de CRAMER [16], lequel a observé la formation de diphényl-étain lors de la radiolyse de tétraphénylétain en présence de cyclohexane.

Le dichlorure d'étain n'est pas capable de réagir sur l'anthracène ; remarquons toutefois que la réaction (II) n'échappe pas totalement à l'interception puisque le chlore moléculaire réagit sur l'anthracène. Les résultats que nous avons obtenus pour les rendements de la disparition d'anthracène dans les tétrachlorures de germanium et d'étain semblent donc bien indiquer une très faible radiosensibilité de ces substances et non une interception incomplète.

La réaction de "retour" entre les radicaux $XCl_3^{\bullet}$ et le chlore moléculaire

$$XCl_3^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow XCl_4 + Cl^{\bullet}$$

tend à diminuer le nombre de radicaux interceptables puisque le chlore moléculaire, s'il n'était pas impliqué dans cette réaction, réagirait avec l'anthracène. La comparaison des constantes de vitesse de la réaction de retour pour chacun des tétrachlorures nous permettra de savoir si les radicaux $SnCl_3^{\bullet}$ et $GeCl_3^{\bullet}$ sont plus réactifs vis-à-vis du chlore moléculaire que $SiCl_3^{\bullet}$ et $CCl_3^{\bullet}$. Examinons les valeurs de l'énergie d'activation de cette réaction pour les quatre tétrachlorures. Pour le tétrachlorure de carbone, cette énergie d'activation est connue [54] : $E_{CCl_4}^{7} = 8$ kcal/mole. Nous pouvons l'estimer pour les autres tétrachlorures en utilisant l'expression empirique suivante [82] :

$E = E^{\neq}_{ath} - 0,3\ Q$ (où Q est l'exothermicité de la réaction)

$E^{\neq}_{ath}$ est une constante pour une même série de substances. Connaissant $E^{\neq}$ pour le tétrachlorure de carbone, on tire de l'expression ci-dessus $E^{\neq}_{ath}$ = 11 k cal/mole, ce qui nous permet de calculer $E^{\neq}$ pour les autres tétrachlorures.

Nous avons calculé (Tableau VI) l'exothermicité de ces réactions, ainsi que leur énergie d'activation, en tenant compte de l'énergie de dissociation du chlore (E_{Cl-Cl} = 58 k cal./mole).

TABLEAU VI

Substances	E_{X-Cl} (k cal/mole)	Réf.	Q (k cal/mole	$E^{\neq}$ (k cal/mole)
$CCl_3^{\bullet} + Cl_2$	68	(83) (84)	10	8
$SiCl_3^{\bullet} + Cl_2$	92	(85) (83)	34	1
$GeCl_3^{\bullet} + Cl_2$	81	(86) (83)	23	3
$SnCl_3^{\bullet} + Cl_2$	76	(87) (83)	18	5

Si nous admettons que le facteur stérique est le même pour les quatre réactions considérées, cette estimation des énergies d'activation nous permet d'évaluer les rapports des constantes de vitesses à 25°C :

$$\frac{k_{SiCl_3^{\bullet} + Cl_2}}{k_{CCl_3^{\bullet} + Cl_2}} = 10^5 \qquad \frac{k_{SiCl_3^{\bullet} + Cl_2}}{k_{SnCl_3^{\bullet} + Cl_2}} = 10^3$$

C'est pour le tétrachlorure de silicium que cette réaction est la plus rapide, donc la plus probable. Le rendement de disparition d'anthracène dans le tétrachlorure de silicium est cependant assez élevé, ce qui montre que les radicaux $SiCl_3^{\bullet}$ peuvent réagir avec l'intercepteur. Les radicaux $SnCl_3^{\bullet}$ et $GeCl_3^{\bullet}$ subsistent donc à fortiori.

Ainsi, cette étude des rendements de disparition de l'anthracène dans les quatre tétrachlorures ne nous permet pas de tirer de conclusion quant à la radiosensibilité de ces substances.

Avant de clore ce Chapitre, nous retiendrons cependant quelques faits : le rendement radicalaire du tétrachlorure de carbone est très élevé (G_R = 18). Il nous semble que la capture dissociative des électrons lents dans le tétrachlorure de carbone contribue à augmenter sa radiosensibilité. Les autres tétrachlorures - et tout particulièrement le tétrachlorure de germanium et le tétrachlorure d'étain - sont beaucoup moins radiosensibles.

La discussion que nous venons d'exposer montre que ce résultat est difficile à interpréter. Bien que ces substances aient des fréquences d'attachement élevées, il est possible que la dissociation des ions $SiCl_4^-$, $GeCl_4^-$ et $SnCl_4^-$ soit moins probable que celle de CCl_4^-. Nous reprendrons ultérieurement cette question.

- 0 -

CHAPITRE IV

ETUDE DES RADICAUX PRODUITS LORS DE LA RADIOLYSE EN PHASE SOLIDE DES TETRACHLORURES DE CARBONE, DE SILICIUM, DE GERMANIUM ET D'ETAIN

La radiolyse en phase solide des tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain n'a pas été étudiée jusqu'à présent. Seul le tétrachlorure de carbone a fait l'objet de quelques travaux dans ce domaine. Après irradiation de celui-ci, ALGER[88] et SZWARC[38] ont observé un spectre RPE qu'ils ont attribué à $CCl_3^{\bullet}$. Le même spectre a été observé par KORITZKII[89] lors de la radiolyse du tétrachlorure de carbone et des mélanges tétrachlorure de carbone-benzène, ainsi que par ROGINSKI[90], lequel a travaillé sur les mélanges tétrachlorure de carbone-méthanol. Très récemment, WILLARD[91] a irradié le tétrachlorure de carbone dans un milieu vitreux.

La connaissance des espèces actives est cependant très incomplète : ces auteurs ont attribué le spectre qu'ils ont observé au radical $CCl_3^{\bullet}$; or les propriétés de capteur d'électrons du tétrachlorure permettent de prévoir que des radicaux neutres et des ions-radicaux pourront être piégés en phase solide. Nous avons donc étudié la radiolyse du tétrachlorure de carbone dans le but d'identifier les espèces actives et de connaître leur évolution au cours du réchauffement. Nous avons étendu cette étude aux autrestétrachlorures, afin de savoir si les différences de comportement observées en phase liquide se manifestent lors d'irradiation en phase solide.

Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons les spectres RPE (*) observés pour les tétrachlorures. La seconde partie sera consacrée à l'identification des entités actives, radicaux libres et ions-radicaux. Enfin, dans la troisième partie, nous déterminerons les rendements radiochimiques. Remarquons tout de suite que, puisque l'effet-cage est très important en phase solide, il sera difficile de comparer les rendements radiochimiques en phase solide à ceux que nous avons déterminés au Chapitre précédent.

I. - DESCRIPTION DES SPECTRES

L'analyse des spectres RPE observés après irradiation à 77 et 178°K met en évidence deux types d'espèces radicalaires : celles qui, lorsqu'on réchauffe l'échantillon , restent stables jusqu'au point de transition (ou jusqu'au point de fusion) et celles qui disparaissent à des températures plus basses. Les spectres des différents tétrachlorures et leur évolution en fonction de la température sont suffisamment proches pour qu'on puisse se contenter de décrire en détail les résultats obtenus pour le tétrachlorure de carbone et d'indiquer ensuite les différences caractéristiques pour les autres substances. Nous discuterons ensuite l'identification des entités actives observées.

(*) Les études en résonance paramagnétique électronique ont été faites en collaboration avec J. RONCIN, que nous tenons à remercier ici.

A. - TETRACHLORURE DE CARBONE

1) Nombre de radicaux

Le nombre total N d'entités paramagnétiques croît d'abord avec la dose, puis atteint un palier (Fig. II). La saturation apparaît à des doses d'autant plus élevées que le débit de dose est plus faible .

Au cours du réchauffement des échantillons irradiés à 77°K (Fig. IIIa), le nombre total d'entités paramagnétiques diminue entre 90 et 130°K, puis reste constant de 130 à 220°K. Cette diminution est accompagnée d'un changement dans la forme du spectre, changement dont nous parlerons plus loin. Les espèces paramagnétiques disparaissent complètement entre 220 et 225°K (température de changement de phase du tétrachlorure de carbone).

2) Le spectre RPE et son évolution

Le spectre obtenu à 77°K est la superposition de deux spectres, que nous désignerons respectivement par A et C (Fig. IIIb).

Le spectre C (déjà signalé par SZWARC) apparaît du côté des champs faibles ; l'espèce qui en est responsable est très instable et disparaît au bout de quelques heures à 77°K.

Le spectre A n'a pas de structure hyperfine et commence à disparaître à 90°K ; sa disparition est complète vers 130 à 140°K ; on observe alors, pour les températures comprises entre 140 et 220°K, un nouveau spectre que nous appelerons spectre B (Fig. IIIc), qui présente une structure hyperfine résolue. Etant donné que l'intensité de B est dix fois plus faible que celle de A, il est impossible de dire si le spectre B

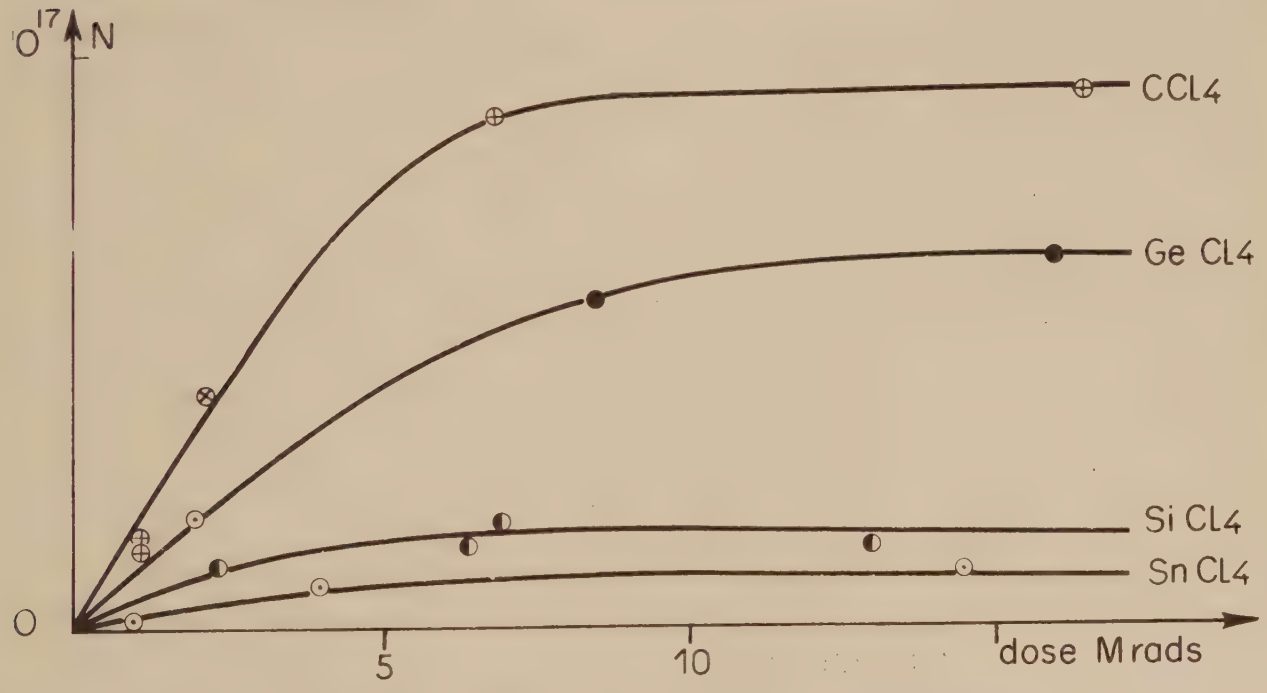


Fig. II — Variations du nombre de radicaux avec la dose - Radiolyse à 77°K.

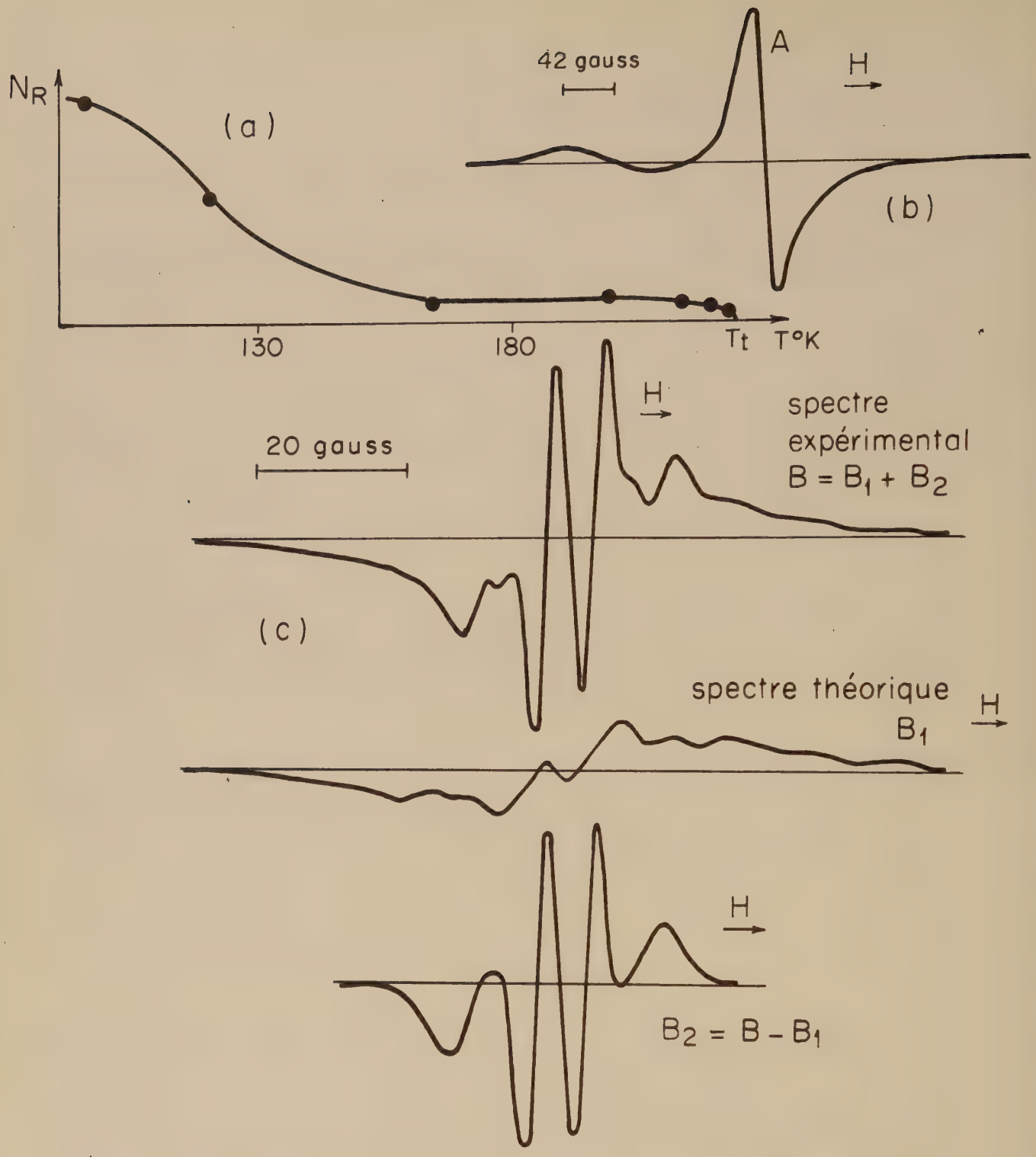


Fig. III — Radiolyse du CCl_4 pur en phase solide

a — Evolution du nombre de radicaux en fonction de la température

b — Spectre observé à 77°K, A et C.

c — Spectre observé à 180°K, B et décomposition en B_1 et B_2

existe déjà à 80°K mais se trouve recouvert par le spectre A ou si, au contraire, les entités responsables de B proviennent d'une transformation des entités A. Après irradiation à 178°K, on observe uniquement le spectre B. La nature des radicaux qui en sont responsables ne dépend donc pas de la température d'irradiation.

Si l'on observe entre 80 et 180°K (Fig.IVa) l'évolution d'un échantillon irradié à 77°K en présence d'oxygène, on constate que les spectres, ainsi que la courbe de recombinaison des radicaux, sont les mêmes qu'en l'absence d'oxygène. Au voisinage de 180°K (*), le nombre de radicaux diminue brusquement dans le rapport $\frac{1,3}{2,3}$ et le spectre RPE prend l'allure caractéristique[93] d'un radical RO_2 (Fig.IV, b et c).

(*) Cette température de 180°K ne correspond à aucune transition thermodynamique connue dans le tétrachlorure de carbone ; mais GUTOVSKY[92] a montré que, dans sa phase basse température, le tétrachlorure de carbone est le siège de mouvements assez importants pour que le signal de résonance quadrupolaire disparaisse à 155°K. Il semble donc qu'à 180°K, les mouvements dans la matrice puissent être suffisants pour que l'oxygène diffuse et intercepte les radicaux présents.

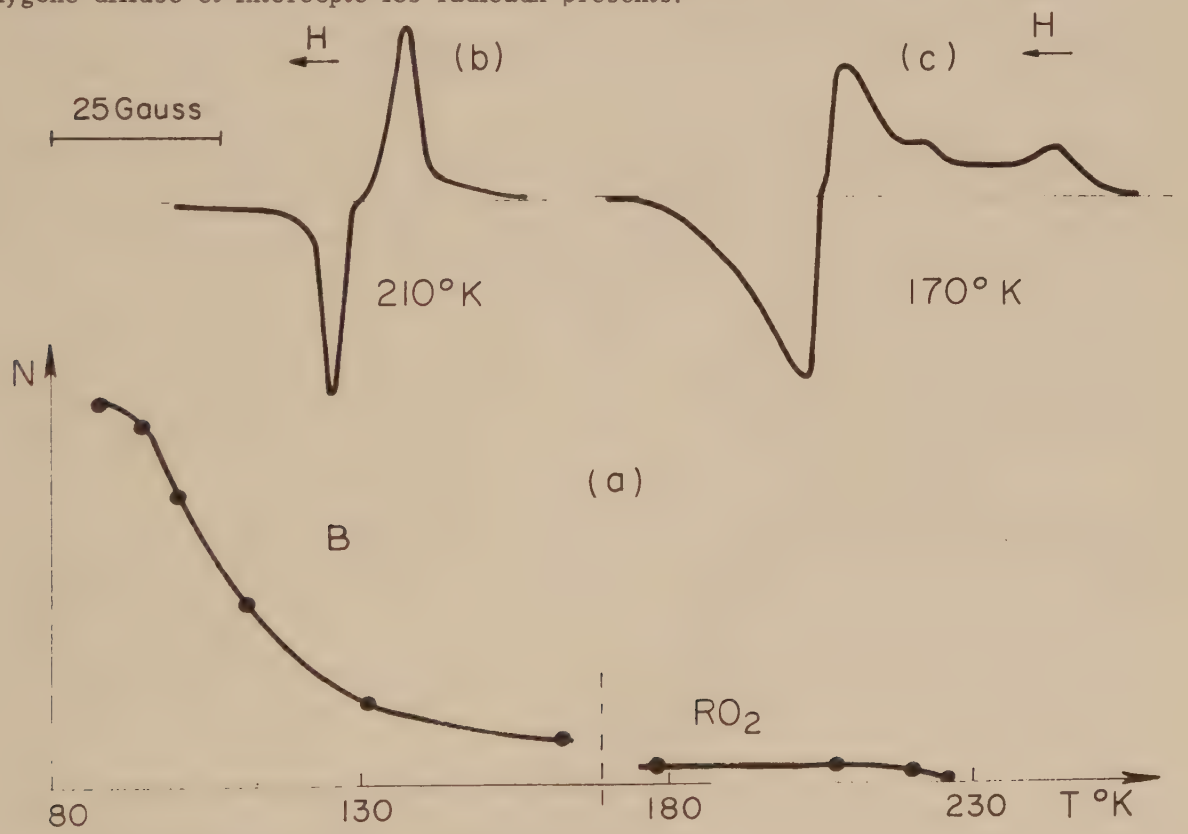


Fig. IV – Radiolyse de CCl_4 en présence d'air.

a – Evolution du nombre de radicaux en fonction de la température au cours du réchauffement

b – RO_2 à 210°K

c – RO_2 à 170°K

L'analyse du spectre expérimental B permet de le décomposer en deux spectres élémentaires, un spectre B_1 à 10 raies assez mal résolues, et un spectre B_2 à 4 raies ($B2/B1 = \frac{1,5}{2,5}$). Cette valeur est en bon accord avec le taux de disparition des radicaux au moment de la diffusion de l'oxygène. Il semble donc que les entités B_1 les plus abondantes donnent un radical RO_2 qu'il est possible d'observer par RPE, tandis que les entités B_2 se décomposent après réaction avec l'oxygène.

B. - TETRACHLORURE DE SILICIUM

L'effet de dose est le même que dans le cas du tétrachlorure de carbone (Fig. II). Par contre en irradiant le tétrachlorure de silicium à 77°K, on observe directement un spectre de type B sans que l'on puisse dire si l'absence du spectre A est due à un mécanisme de radiolyse différent de celui du tétrachlorure de carbone ou si les entités du type A, instables à 77°K dans une matrice de tétrachlorure de silicium, disparaissent rapidement à cette température. De même, nous n'avons jamais observé de spectre correspondant au spectre C du tétrachlorure de carbone. Des expériences à des températures plus basses permettraient peut-être de les observer.

Le nombre total de radicaux (Fig. Va) reste constant entre 77 et 190°K (en effet, $SiCl_4$ ne possède pas de point de transition dans ce domaine de température). Il diminue ensuite rapidement et tous les radicaux ont disparu à 203°K (température de fusion).

Contrairement à ce qui a été observé pour le tétrachlorure de carbone, la structure du spectre B dépend de la température d'irradiation. Si celle-ci est effectuée à 77°K, on n'observe que le spectre à 10 bandes correspondant à B_1 ; par contre, si on irradie à 178°K, on observe une superposition des spectres B_1 à 10 bandes et B_2 à 4 bandes (Fig. V, b, c et e).

Lorsque la dose d'irradiation est faible (1Mrad), on obtient en outre un spectre B_3 à 1 bande (Fig. Vd) qui n'a pas son analogue dans le cas du tétrachlorure de carbone. La dose de saturation pour B_3 doit être très faible car, pour des doses importantes, il se trouve complètement masqué par le spectre B_1. Au cours du réchauffement, les entités responsables de B_3 disparaissent à la même température que les radicaux B_1 et B_2.

C. - TETRACHLORURE DE GERMANIUM ET D'ETAIN

L'effet de saturation est le même que pour les deux tétrachlorures précédents (Fig. II) ; les courbes représentant les variations du nombre de radicaux au cours du réchauffement (Fig. VIa) ressemblent à celle qui a été obtenue pour le tétrachlorure de carbone. De même, le spectre A obtenu à basse température (Fig. VIb) disparait dès qu'on réchauffe l'échantillon. La structure du spectre B (Fig. VIc) est indépendante de la température d'irradiation (spectre à 10 bandes correspondant à B_1). Ni le spectre C ni le spectre B_3 n'ont été observés.

Ajoutons enfin que, dans le cas du tétrachlorure d'étain, le rendement de B_1 est très faible ; le spectre RPE est de plus très étroit. Il est par conséquent déformé par la superposition du signal parasite dû au quartz irradié (Fig. IVc).

II . - IDENTIFICATION DES ENTITES RADICALAIRES

La description des résultats expérimentaux met en évidence un grand nombre d'espèces actives. Nous désignerons par les mêmes lettresles spectres RPE et les radicaux correspondants. Les spectres B_1 et B_2 ont une structure hyperfine ; il est possible de les identifier d'après la forme du spectre RPE et nous verrons qu'ils correspondent aux

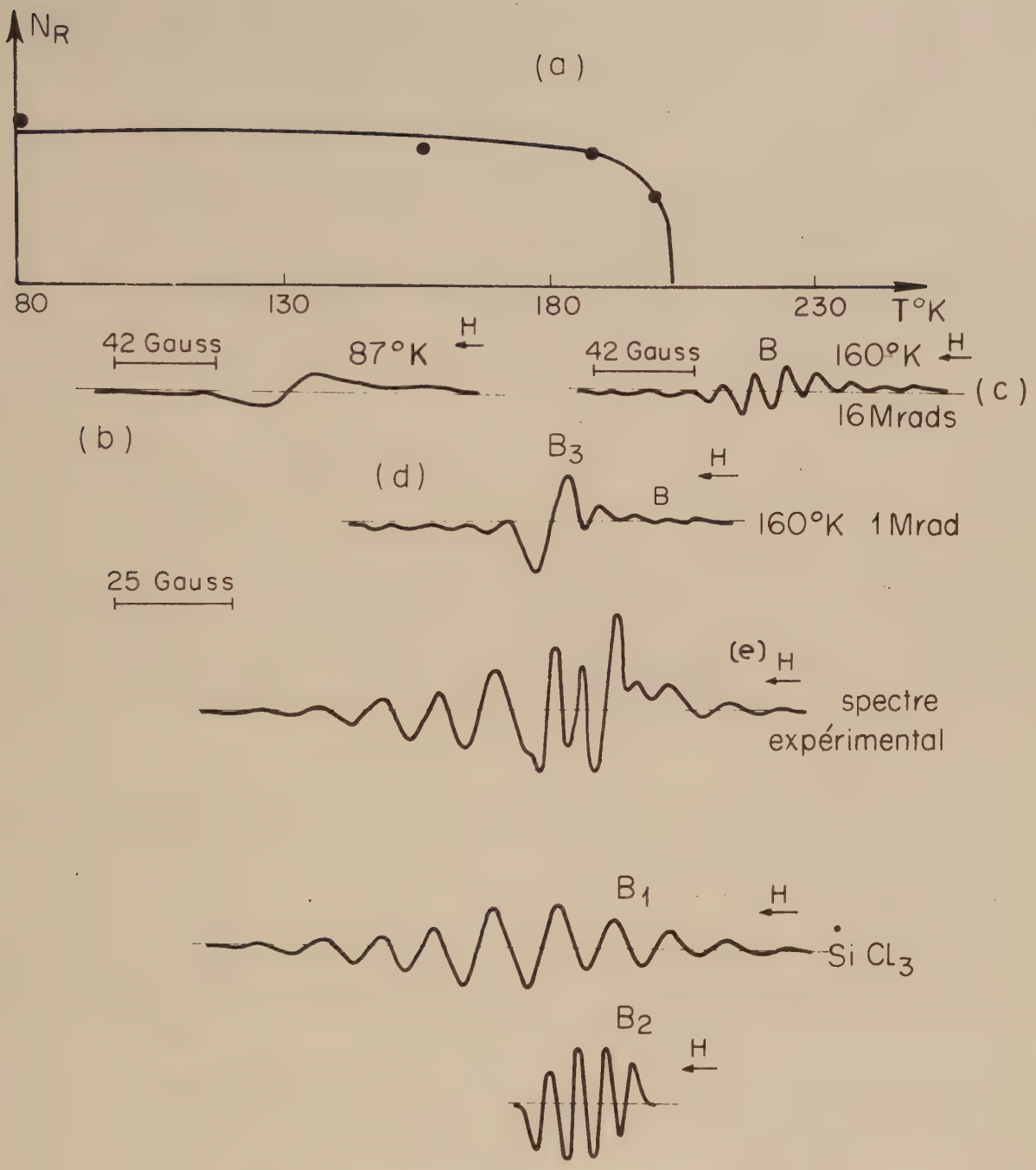


Fig.V — Radiolyse de $SiCl_4$ en phase solide

a — Evolution du nombre de radicaux en fonction de la température

b.c.d — Irradiations à 77°K - spectres observés

e — Irradiations a 178°K - spectres B, B_1 et B_2

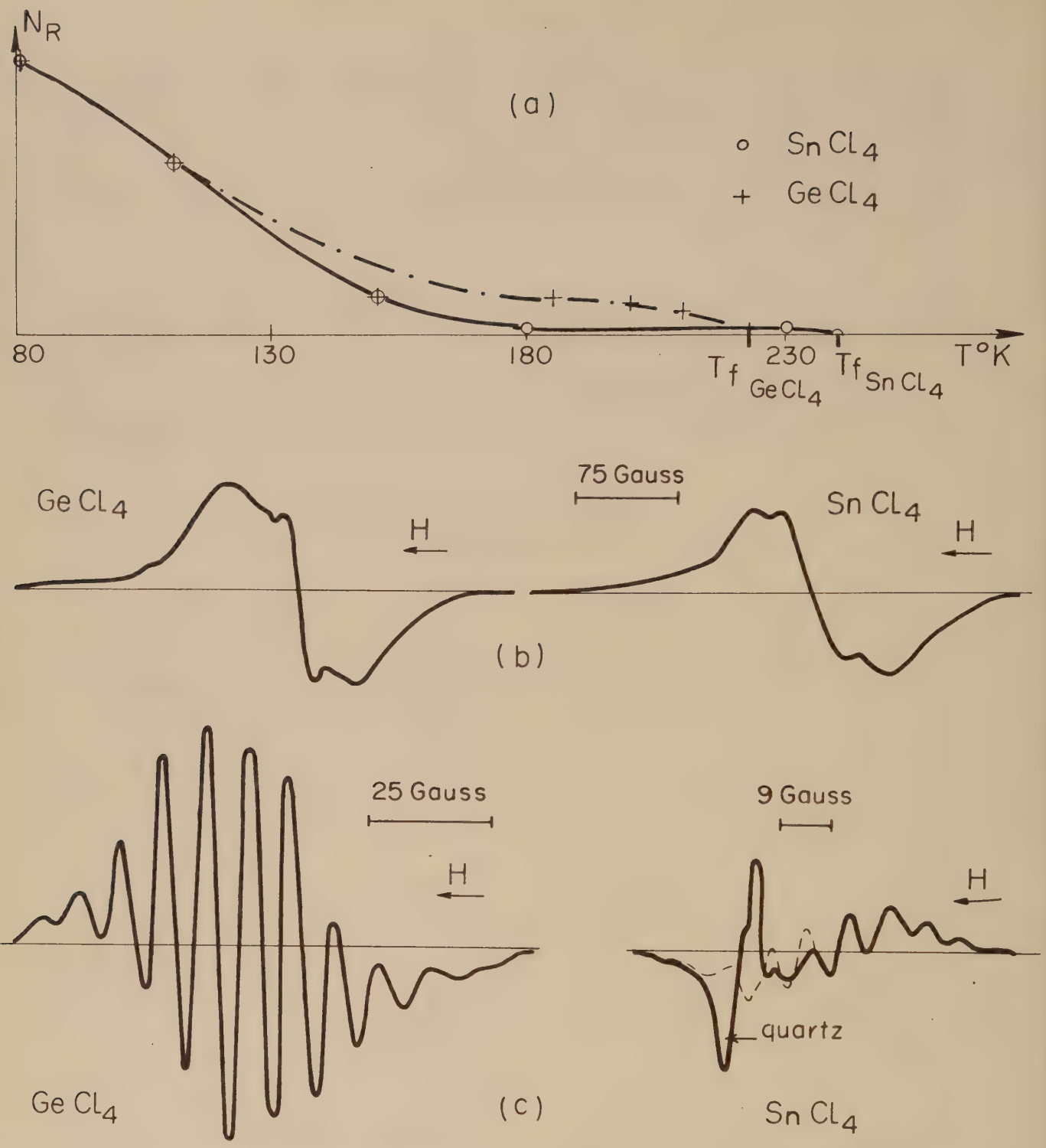


Fig.VI — Radiolyse du tétrachlorure de germanium et du tétrachlorure d'étain à 77°K

a _ Evolution du nombre de radicaux en fonction de la température

b _ Spectres observés à 77°K

c _ Spectres observés a 178°K

radicaux libres neutres. Les spectres A et C ne possèdent pas de structure hyperfine et, par conséquent, les entités correspondantes ne peuvent être identifiées par cette méthode. Nous pensons que ce sont des ions-radicaux. Nous envisagerons tour à tour l'identification des entités radicalaires neutres et des ions-radicaux.

A. - LES ENTITES RADICALAIRES NEUTRES

$\dot{X}Cl_3$, $\ddot{X}Cl_2$, $\dot{X}Cl$ et $Cl^{\bullet}$ sont les seuls radicaux primaires neutres pouvant résulter de la radiolyse des tétrachlorures. $\ddot{X}Cl_2$ peut être, soit une molécule à l'état triplet (donc avec un spectre RPE très particulier que nous n'avons pas observé), soit une molécule non paramagnétique du type carbène. En ce qui concerne le radical $Cl^{\bullet}$, nous n'avons observé aucun signal RPE dans la région où MAC KENZIES [94] signale le spectre RPE correspondant aux radicaux $Cl^{\bullet}$ (provenant du chlore gazeux). Il paraitrait donc que les radicaux $Cl^{\bullet}$, comme $H^{\bullet}$ ou $CH_3^{\bullet}$, diffusent à 77°K et ne peuvent être observés dans nos conditions expérimentales. Par conséquent, les seules entités radicalaires neutres qui sont susceptibles d'être observées par nous sont $XCl_3^{\bullet}$ et $\dot{X}Cl$.

1) Le spectre B_1

Le spectre B_1 est commun aux quatre tétrachlorures ; il a été observé, soit seul, soit superposé au spectre B_2.

Le spectre B_1, à 10 raies d'intensités relatives approximativement égales à 1, 3, 6, 10, 12, correspond au radical $XCl_3^{\bullet}$ (interaction avec 3 chlores de spin nucléaire 3/2). Cette interprétation est confirmée dans le cas du tétrachlorure de silicium par l'observation vers 185°K d'une structure supplémentaire qui peut être attribuée à la présence de deux isotopes du chlore. On constate que le spectre expérimental peut alors être décomposé en quatre spectres élémentaires correspondant à $^{\bullet}Si^{35}Cl_3$, $^{\bullet}Si^{35}Cl_2^{37}Cl$, $^{\bullet}Si^{35}Cl^{37}Cl_2$, $^{\bullet}Si^{37}Cl_3$, avec des intensités relatives conformes à la composition isotopique du chlore [95].

2) Le spectre B_2

Rappelons que ce spectre à 4 bandes a été observé après irradiation à 77 et 178°K du tétrachlorure de carbone et à 178°K du tétrachlorure de silicium. Il semble être absent dans les autres tétrachlorures. Etant donné sa structure à 4 bandes d'égale intensité, il doit être attribué à un radical dont l'électron célibataire est en interaction avec un chlore (spin nucléaire 3/2). Il ne peut donc s'agir que de $Cl^{\bullet}$ et $\dot{X}Cl$. Or nous avons vu qu'il est peu probable que le radical $Cl^{\bullet}$ puisse être observé dans nos conditions expérimentales. Par ailleurs, si le spectre B_2 était dû aux radicaux chlore, on le trouverait pour les quatre tétrachlorures, ce qui n'est pas le cas. Son absence pour les tétrachlorures de germanium et d'étain ne peut s'expliquer par un défaut de piégeage car, pour le tétrachlorure de silicium, il est absent après irradiation à 77°K et présent après irradiation à 178°K.

Il nous semble dès lors probable que le spectre B_2 correspond au radical $\dot{X}Cl^{\bullet}$. Celui-ci a été récemment mis en évidence par SIMONS [96] au cours de la photolyse-éclair du tétrachlorure de carbone gazeux. SIMONS propose un mécanisme de formation de $\dot{X}Cl$ en deux étapes :

$$CCl_4 \xrightarrow{h\nu} \dot{C}Cl_3^{*} + Cl^{\bullet}$$

$$\dot{C}Cl_3^{*} \longrightarrow CCl_3^{\bullet}$$

$$\dot{C}Cl_3^{*} \longrightarrow \dot{C}Cl + Cl_2 \qquad (I)$$

En chimie des rayonnements, il n'est pas impossible qu'un autre mécanisme intervienne également : la formation d'un ion négatif CCl_3^{-} dans un état excité susceptible de se décomposer suivant :

$$XCl^{*-}_3 \longrightarrow {}^{\bullet}XCl + Cl^-_2 \qquad (II)$$

Nous verrons ultérieurement que le spectre C observé lors de la radiolyse du tétrachlorure de carbone peut être attribué à l'ion négatif Cl^-_2 ; on ne peut donc éliminer le mécanisme (II), tout au moins pour le tétrachlorure de carbone.

L'absence du radical ${}^{\bullet}XCl$ signalée lors de la description des spectres des tétrachlorures de germanium et d'étain est explicable par l'existence de dérivés stables de ces deux éléments. La radiolyse (ou la décomposition ultérieure du radical ${}^{\bullet}XCl_3$) conduit alors de préférence aux molécules stables $GeCl_2$ et $SnCl_2$ plutôt qu'à la formation de ${}^{\bullet}GeCl$ et ${}^{\bullet}SnCl$.

Dans le tétrachlorure de carbone, B_2 apparaît aux deux températures d'irradiation, tandis que dans le tétrachlorure de silicium, il apparaît seulement lors d'irradiations à 178°K. Ceci indique que, pour le tétrachlorure de silicium, les fragments ${}^{\bullet}SiCl$ ne possèdent pas assez d'énergie cinétique à 77°K pour sortir de la cage. Même à 178°K, la proportion de radicaux ${}^{\bullet}SiCl$ susceptibles de sortir de la cage est faible comparée à ${}^{\bullet}CCl$:

$$\frac{{}^{\bullet}SiCl}{{}^{\bullet}SiCl_3} = 0,08 \qquad \frac{{}^{\bullet}CCl}{{}^{\bullet}CCl_3} = 0,75$$

B. - NATURE DES ENTITES IONIQUES PARAMAGNETIQUES

Nous venons d'énumérer les entités radicalaires neutres et nous avons pu, soit leur attribuer une des bandes observées (${}^{\bullet}XCl_3$ et $\dot{X}Cl$), soit démontrer qu'elles ne sauraient être responsables d'aucune des bandes restantes ($\ddot{X}Cl_2$, $Cl^{\bullet}$). Celles-ci semblent par conséquent être dues à des espèces paramagnétiques ioniques. Dans le cas qui nous intéresse, l'examen de toutes les possibilités montre que seuls les ions XCl^-_4, XCl^+_4, XCl^-_2, XCl^+_2, Cl^-_2 et Cl^+_2 sont paramagnétiques.

1) Le spectre C

Un spectre RPE a été observé par HAYES [97] après irradiation de monocristaux de KCl et attribué à l'ion Cl^-_2 (g = 2,04). Dans un polycristal, par suite de la forte anisotropie, le spectre de ce radical ne devrait pas présenter de structure hyperfine ; il s'étendrait sur quelques centaines de gauss (le facteur g correspondant dépend de la nature de la matrice). La position et la forme du spectre C semblent indiquer que l'entité C est Cl^-_2.

2) Le spectre B_3

Il s'agit d'un spectre à une bande disparaissant à la même température que B_1 et B_2. Le seul composé où nous l'ayons observé est le tétrachlorure de silicium. Les résultats de spectrographie de masse [3] nous indiquent que $SiCl^+_4$ et $GeCl^+_4$ sont très abondants alors que CCl^+_4 n'apparaît qu'à l'état de traces. Par contre, l'abondance relative de $SiCl^+_2$ est plus faible que celle de CCl^+_2. Il nous semble donc qu'on puisse attribuer le spectre B_3 à l'ion $SiCl^+_4$. Remarquons que cette interprétation est sujette à caution car, d'une part elle utilise des données obtenues en phase gazeuse pour interpréter des résultats obtenus en phase solide, et d'autre part, le spectre B_3 n'a pas été observé pour le tétrachlorure de germanium.

3) Le spectre A

L'identification du spectre A sans structure ne peut être faite à partir de l'allure du signal RPE. Ce spectre commence à disparaître à partir de 90°K. Il n'a pas été observé pour le tétrachlorure de silicium. Il n'est pas exclu qu'il corresponde à l'ion XCl^-_4 , dont la probabilité de formation est très importante. Dans le cas du tétrachlorure de silicium, son absence reste inexplicable, car l'attachement des électrons de faible

énergie (en phase gazeuse) sur ce composé est presque aussi importante que sur le tétrachlorure de carbone. Il serait nécessaire d'irradier le tétrachlorure de silicium à 4°K pour savoir si A peut se former dans ce cas. Son absence lors de nos expériences serait alors uniquement due à un effet de matrice.

III. - RENDEMENTS RADIOCHIMIQUES

Examinons maintenant les valeurs des rendements radiochimiques.

L'existence dans les solides d'un effet-cage important ne permet évidemment pas de relier les rendements radicalaires mesurés en phase solide à la radiosensibilité des substances. En outre, nous avons signalé l'existence de phénomènes de saturation pour les radicaux observables par RPE. Ceci nous a conduit à effectuer la détermination du nombre de radicaux pour des doses très faibles, ce qui diminue la précision.

La pente à l'origine des courbes de la Fig.II permet de calculer les valeurs rassemblées dans le Tableau VII ; comparons ces résultats aux valeurs des rendements en produits finaux déterminés après réchauffement de l'échantillon.

TABLEAU VII

Température d'irradiation	77°K				178°K		
Composé	G(-A)	$G(B_1+B_2)$	$G(B_1)$	$G(B_2)$	$G(B_1+B_2)$	$G(B_1)$	$G(B_2)$
CCl_4	1,7	0,17	0,10	0,07	0,17	0,10	0,07
$SiCl_4$	0	0,06	0,06	0	0,15	0,14	0,01
$GeCl_4$	0,75	0,09	0,09	0	-	-	-
$SnCl_4$	0,6	0,01	0,01	0	0,01	0,01	0

A. - IRRADIATION SOUS VIDE

Après irradiation à des doses comprises entre 0 et 60 Mrads, nous avons constaté que la concentration en chlore et en hexachloréthane varie linéairement en fonction de la dose (Fig. VII). On n'observe pas de saturation. Pour des doses importantes, il y a donc, au cours de l'irradiation, recombinaison des radicaux $^{\bullet}CCl_3$ et $Cl^{\bullet}$ sans que le nombre de radicaux observables par RPE varie.

Les valeurs des rendements sont les suivantes :

$G(Cl_2) = G(C_2Cl_6) = 0,06$ d'où $G(^{\bullet}CCl_3) = 0,12$

Ce résultat est en bon accord avec la valeur $G(B_1 + B_2) = 0,17$ que nous avons obtenue par RPE.

B. - IRRADIATION EN PRESENCE D'OXYGENE

Au cours de cet exposé, nous avons dit que, pour les irradiations effectuées en présence d'air (ampoules non dégazées), les spectres RPE observés pour des températures

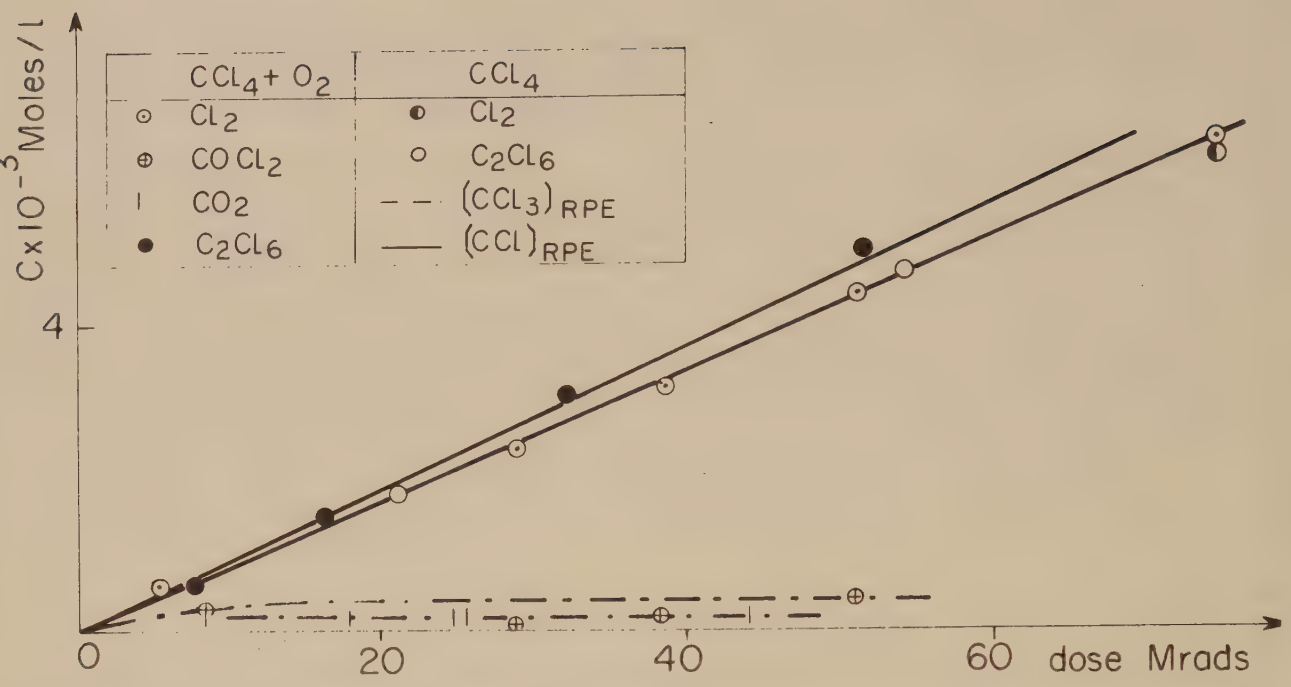


Fig. VII — Variations des concentrations en produits formés avec la dose
(Irradiations effectuées à 77°K sous vide ou en présence d'air.)

de réchauffement inférieures à 180°K ne sont pas perturbés par la présence d'oxygène. Pour les températures supérieures à 180°K, les entités $B_1(^{\bullet}CCl_3)$ réagissent avec l'oxygène pour donner un peroxyde stable jusqu'à la température du premier point de transition du tétrachlorure de carbone, tandis que les entités $B_2(^{\bullet}CCl)$ semblent se décomposer après réaction avec l'oxygène. Examinons dans ce cas les produits finaux : nous avons détecté et dosé les produits suivants : chlore, hexachloréthane, gaz carbonique et phosgène. Nous n'avons détecté ni oxyde de carbone, ni tétrachloréthylène.

Les concentrations de chlore et d'hexachloréthane varient linéairement avec la dose. Les rendements radiochimiques sont les mêmes qu'en l'absence d'oxygène : $G(Cl_2) = 0,062$ et $G(C_2Cl_6) = 0,068$. Le processus qui aboutit à la recombinaison des radicaux $Cl^{\bullet}$ et $^{\bullet}CCl_3$ au cours de l'irradiation n'est donc pas perturbé par la présence d'oxygène.

Par contre, pour le gaz carbonique et le phosgène, nous observons les mêmes phénomènes de saturation que pour les radicaux observables par RPE. Ces substances proviennent donc de la décomposition des produits d'addition des radicaux $^{\bullet}CCl_3$ et $^{\bullet}CCl$ avec l'oxygène. Bien que les déterminations des concentrations de phosgène aient été assez irréproductibles, l'ordre de grandeur des concentrations de phosgène est le même que la concentration stationnaire des radicaux $^{\bullet}CCl_3$. D'après SPURNY[67,68] et BEDNAR[98] la décomposition de CCl_3O_2 conduit au phosgène. Deux mécanismes sont possibles :

$$2CCl_3O_2 \longrightarrow 2COCl_2 + Cl_2 + O_2 \qquad (I)$$

$$\left.\begin{array}{l} CCl_3O_2 \longrightarrow COCl_2 + Cl\,O \\ Cl\,O + CCl_4 \longrightarrow COCl_2 + Cl_2 + {}^{\bullet}Cl \end{array}\right\} \qquad (II)$$

Le second mécanisme impliquerait une dissociation des radicaux pouvant avoir lieu dans la cage, suivie d'une réaction de ClO avec les molécules voisines ; or si une telle réac-

tion se produisait, les radicaux CCl_3O_2 disparaîtraient avant le point de transition du tétrachlorure de carbone, ce qui est contraire à nos observations. La réaction (I) nous paraît donc être la réaction la plus probable dans le cas présent.

En ce qui concerne le gaz carbonique, le palier de la courbe VII correspond à la concentration stationnaire de radicaux $^{\bullet}CCl$ déterminée par RPE. Le gaz carbonique provient donc certainement de la décomposition du peroxyde :

$$ClCO_2 \longrightarrow CO_2 + {}^{\bullet}Cl$$

Les radicaux observables par RPE après irradiation à des doses élevées ne représentent donc qu'une très faible partie des radicaux formés par le rayonnement. La plus grande partie de ceux-ci se recombinent au cours de l'irradiation par un processus mal défini.

En conclusion, nous voyons que l'attribution du spectre B_1 au radical $^{\bullet}XCl_3$ et celle de B_2 au radical $^{\bullet}XCl$ sont très vraisemblables. L'existence des spectres A, B_3 et C démontre, lors de la radiolyse de ces tétrachlorures, l'existence d'entités ioniques paramagnétiques ; remarquons que celles-ci n'ont pu être identifiées de manière univoque.

Nous avons vu que l'effet-cage est particulièrement important pour les substances chlorées ; il est de plus susceptible de varier notablement d'une substance à une autre, de sorte qu'une comparaison des rendements observés en phase solide avec ceux obtenus en phase liquide semble illusoire. Nous pouvons cependant noter deux points : d'une part, les rendements G ($^{\bullet}CCl_3$+$^{\bullet}CCl$) sont dans tous les cas inférieurs au double des rendements de disparition d'anthracène; d'autre part, la décomposition de l'ion XCl_4^- en phase solide conduit rarement (ou même pas du tout) à la formation deradicaux libres, car $G(B_1+B_2) \ll G(A)$.

Nous retrouverons le même phénomène lors de l'étude des méthylchlorométhanes. Nous donnerons alors d'autres arguments indiquant que B n'est pas formé à partir de A.

- 0 -

CHAPITRE V

RADIOLYSE DE MELANGES

L'étude des rendements radiochimiques des mélanges de substances organiques présente un grand intérêt en chimie des radiations, car elle permet en particulier de mettre en évidence les transferts d'énergie d'excitation ainsi que la capture dissociative des électrons lents par certaines substances.

C'est pourquoi, après avoir étudié les tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain purs en phase solide ou en phase liquide, nous avons irradié d'une part les tétrachlorures de carbone et de silicium en solution dans divers hydrocarbures aromatiques et composés vinyliques (styrène, méthacrylate de méthyle), d'autre part les tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les mélanges comportant des composés vinyliques ont été étudiés par la méthode de polymérisation, les autres par la méthode d'interception.

Cette étude nous permettra donc de poursuivre la comparaison de la radiolyse des quatre tétrachlorures et de savoir si - comme l'ont montré les résultats de la radiolyse en phase liquide - les tétrachlorures de germanium et d'étain ont un comportement différent des autres.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, nous allons rappeler brièvement les processus mis en jeu lors de la radiolyse d'un mélange de deux substances A et B. Le rendement radicalaire d'un mélange n'est, en général, pas égal à la somme des rendements partiels calculés à partir des rendements des produits purs et l'on a :

$$G_{A+B}(-S) \neq F_A G_A(-S) + F_B G_B(-S)$$

où F_A et F_B représentent les fractions d'énergie effectivement absorbées par chacun des constituants A et B.

De nombreux auteurs avaient admis que la fraction d'énergie effectivement absorbée par A est proportionnelle à la fraction électronique de A dans le mélange ; ceci donne un rôle trop important aux électrons des couches internes[93] . Une approximation a été proposée par PLATZMAN[99], suivant laquelle la fraction d'énergie reçue par la molécule est sensiblement proportionnelle à $V^{2/3}$ (V étant le volume molaire). Cette approximation, que nous avons utilisée, ne tient pas compte de la capture dissociative des électrons lents ; mais l'énergie ainsi utilisée est de toute façon très faible devant F_A et F_B et peut être négligée. On montre alors que F_A et F_B sont, sans grande erreur, respectivement proportionnelles à la composition en volume de A et B dans le mélange.

Plusieurs mécanismes ont été postulés par les différents auteurs pour rendre compte des écarts à l'additivité observés expérimentalement (sensibilisation ou protection) :

- Mécanisme de transfert d'énergie d'excitation à partir du premier niveau excité d'un des constituants ou même à partir des niveaux supérieurs.
- Réaction de transfert de charge.
- Capture dissociative d'électrons thermiques par un des constituants du mélange.

- Complexe transfert de charge.

TABLEAU VIII

Substances	E(eV)	P I(eV)	ν (s^{-1} $Torr^{-1}$)	Remarques
Benzène	4,9	9	$1,5.10^3$	
Styrène	4,9			
CCl_4	7	11	10^9	Seuil d'attachement 0,02eV; 0, 4eV
$SiCl_4$	> 7	11,6	5.10^9	PI ($SiCl_3^*$) = 12,3eV - Seuil d'attachement 0,6eV
$GeCl_4$	7	> 11	7.10^7	
$SnCl_4$	< 7	> 11	6.10^7	

Au cours de la discussion qui suit, nous serons amenés à utiliser les mêmes concepts. Cependant l'interprétation des résultats expérimentaux (sensibilisations et protections) par l'un ou l'autre de ces mécanismes sera rarement univoque. Les valeurs des potentiels d'ionisation, des énergies du premier état excité et des fréquences d'attachement électronique de ces substances (*) sont portées sur le Tableau VIII.

I. - COMPARAISON DES COMPORTEMENTS DU TETRACHLORURE DE CARBONE ET DU DU TETRACHLORURE DE SILICIUM

A. - TETRACHLORURE DE CARBONE

Dès 1955, BAGDASSARIAN[100] a signalé l'existence d'une sensibilisation de la radiolyse du styrène par le tétrachlorure. Depuis lors, l'étude de ce mélange a été reprise et étendue aux mélanges tétrachlorure de carbone-hydrocarbure aromatique (benzène, cumène, etc...) en appliquant diverses méthodes :

-Interception par le DPPH (BOUBY[30], OKAMURA[101], OSTER[103], LEMOINE[102], et nous mêmes[69,104]).
-Polymérisation (CHAPIRO[33, 34]).
-Dosage de l'acide chlorhydrique formé (HAMILL[105])
-Oxydation sous rayonnement (M. DURUP[93]).
-Etude des entités intermédiaires par radiolyse pulsée (BÜHLER[106]).

(*) Pour les tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain, les valeurs du premier état excité et des potentiels d'ionisation ne sont pas connues. Nous avons admis que les premières peuvent être déduites des valeurs λ_o de la limite d'absorption U. V. en phase liquide. Les secondes peuvent être évaluées si l'on tient compte du fait que, pour une série de composés homologues, la somme du potentiel d'ionisation et de l'affinité électronique est une constante. La probabilité d'attachement électronique par ces composés étant (voir p.21) inférieure à celle du tétrachlorure de carbone, il est probable que leur affinité électronique sera inférieure à celle du tétrachlorure, doncque leurs potentiels d'ionisation seront supérieurs à 11eV.

L'ensemble de ces travaux met en évidence une sensibilisation par le tétrachlorure de carbone pour les mélanges riches en aromatiques. Certains auteurs étudient également les mélanges riches en tétrachlorure et observent une protection par l'aromatique.

L'étude du mélange tétrachlorure de carbone-benzène a fait l'objet d'un de nos travaux antérieurs[69, 104]. Nous nous bornerons à en rappeler les conclusions : la Fig. VIIIa représente les variations du rendement radicalaire G_R en fonction de la composition. Nous avons également tracé en pointillé la courbe obtenue par CHAPIRO[33] pour le mélange tétrachlorure de carbone-styrène. Remarquons l'excellent accord qui existe entre les deux méthodes pour les mélanges où la quantité de monomère est suffisante pour que les radicaux amorcent les chaînes de polymérisation.

On ne peut séparer par cette méthode la contribution du tétrachlorure de carbone et du benzène à la radiolyse. C'est pourquoi nous avons déterminé[73], pour chaque mélange, le nombre n d'atomes de chlore fixés sur une molècule de DPPH (Fig. VIIIb). Il est possible de déterminer[104], pour chaque mélange, un rendement partiel g_{CCl_4} correspondant à la contribution du tétrachlorure de carbone.

Un transfert d'énergie d'excitation ou un transfert de charge peuvent rendre compte de l'effet de protection qui a été observé pour les mélanges riches en tétrachlorure . Les valeurs des potentiels d'ionisation et de l'énergie du premier niveau excité de ces substances montrent en effet que ces transferts sont possibles (Tableau VIII). Pour rendre compte de la sensibilisation observée pour les mélanges riches en benzène, on pourrait envisager la possitilité d'un transfert d'énergie du benzène vers le tétrachlorure. Il n'existe[107] aucun état excité du tétrachlorure inférieur à 4,9eV et susceptible de permettre un tel transfert. Certains auteurs [102][103] ont envisagé un transfert d'énergie à partir des états excités supérieurs du benzène. Si l'on examine le spectre de

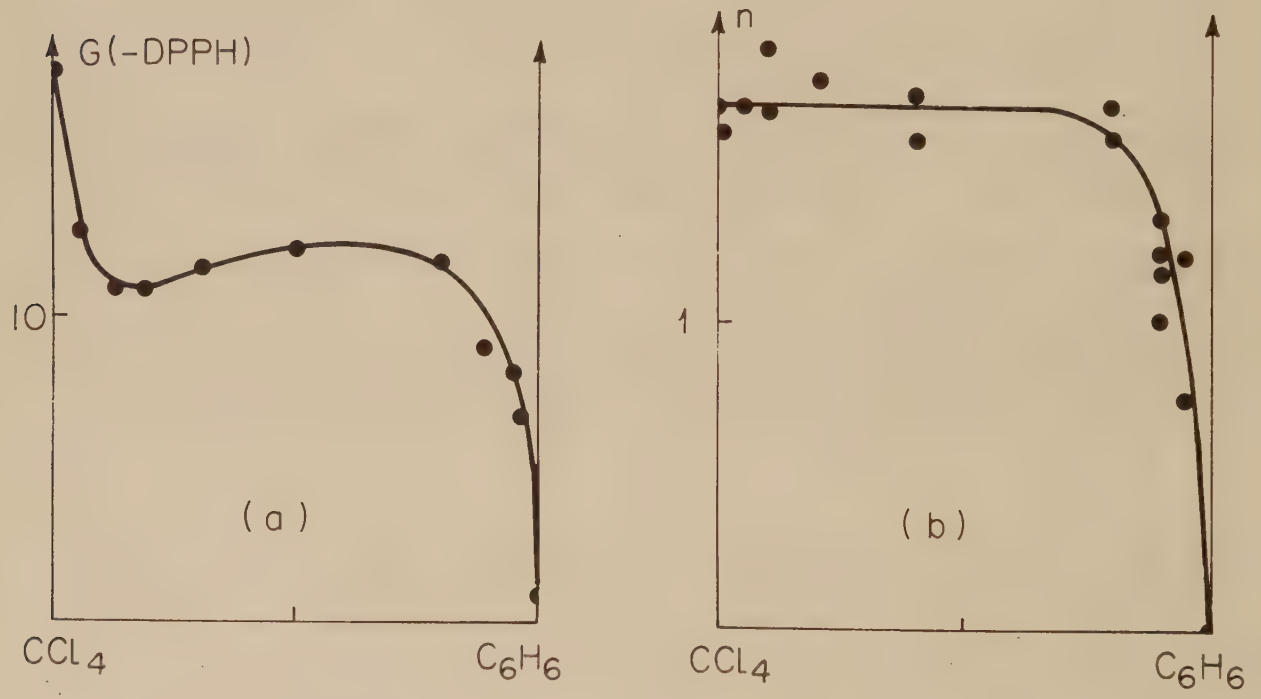


Fig. VIII — Mélange CCl_4 - C_6H_6

perte d'énergie du benzène, on constate en effet que la plus grande partie des molécules excitées sont formées dans l'état E_{1u} (7eV)[108]. Nous avons observé une protection de la radiolyse du tétrachlorure par le benzène : le transfert d'énergie du tétrachlorure de carbone (excité soit directement, soit par transfert d'énergie à partir du benzène) sur le benzène peut donc entrer en compétition avec la dissociation de la molécule de tétrachlorure excité. Par conséquent, un transfert d'énergie du benzène sur le tétrachlorure de carbone ne peut que difficilement expliquer la sensibilisation observée.

D'autre part, la capture dissociative des électrons thermiques par le tétrachlorure est, nous l'avons dit, très importante. La courbe représentant les variations du nombre d'atomes de chlore fixés sur le DPPH en fonction de la composition montre que l'effet de sensibilisation est dû en grande partie au tétrachlorure. Un tel mécanisme a été envisagé pour la première fois par BOUBY[109]. Par ailleurs, HAMILL[105] a étudié les mélanges de plusieurs composés halogénés dans le benzène et a constaté que la sensibilisation semble liée à l'efficacité de capture des électrons par l'halogénure. Néanmoins, cette interprétation ne nous semble pas suffisante. En effet, les valeurs des rendements partiels g_{CCl_4} sont inférieurs à G_R pour les mélanges contenant moins de 20% de tétrachlorure de carbone : ceci indique -au moins pour cette région - que la capture dissociative d'électrons par le tétrachlorure n'est pas le seul mécanisme qui intervient.

M. DURUP[93] envisage un transfert d'énergie sur un des niveaux propres au complexe transfert de charge. Le nombre de radicaux formés par ce processus atteindrait une valeur maximum pour des mélanges 1 : 1 et ne pourrait, en conséquence, rendre compte des résultats observés pour les mélanges contenant moins de 20% de tétrachlorure de carbone.

BÜHLER [106] a observé, pour les mélanges riches en tétrachlorure de carbone, une entité active de faible durée de vie (quelques μ sec.). La position du maximum d'absorption de cette entité permet de supposer, d'après les travaux de HAMILL[110], qu'il s'agit de l'ion CCl_3^+. On comprend mal pourquoi BÜHLER n'a pas observé cette entité pour le tétrachlorure de carbone pur. Bien que le benzène semble nécessaire à sa formation, elle a été détectée en très faible quantité pour les mélanges contenant moins de 20% de tétrachlorure de carbone. L'écart que nous avons observé entre g_{CCl_4} et G_R ne peut donc pas être expliqué par la présence de cette entité.

La sensibilisation par le tétrachlorure de carbone est donc essentiellement due à l'attachement dissociatif des électrons lents sur le tétrachlorure ; mais ce processus ne permet pas d'interprèter la totalité des résultats observés.

B. - TETRACHLORURE DE SILICIUM

Nous avons étudié le mélange tétrachlorure de silicium-styrène et le mélange tétrachlorure de silicium-MMA par la méthode de polymérisation.

1) Mélange tétrachlorure de silicium-styrène

La courbe IXa représente les variations de la vitesse globale de polymérisation et de la masse moléculaire en fonction de la composition. Nous avons calculé les rendements radicalaires à partir des données cinétiques, en prenant comme référence $G_R = 0,69$ pour le rendement radicalaire du styrène [33](*). La sensibilisation par le tétrachlorure de silicium est moins importante que celle que nous avons observée pour le tétrachlorure de carbone (Fig.IXb1)

(*) Voir page suivante

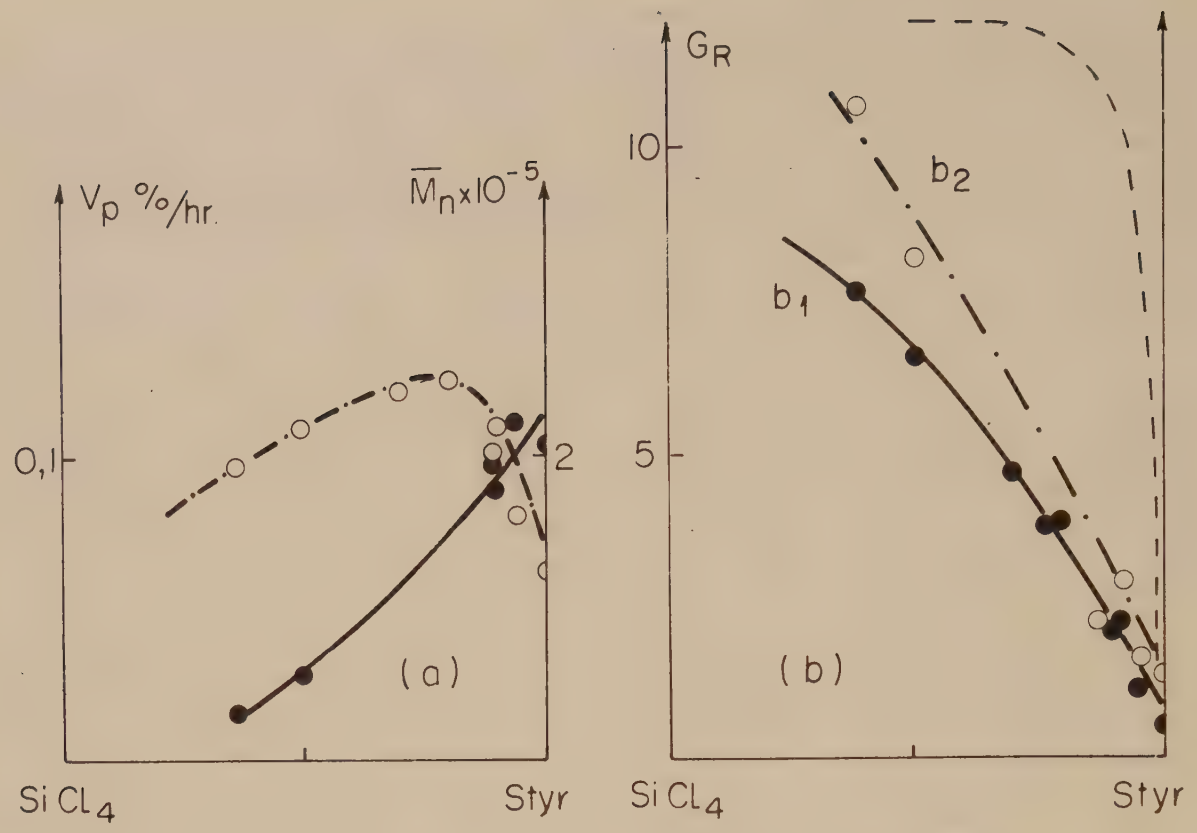


Fig. IX — Mélange tétrachlorure de silicium – styrène

Si l'on examine les valeurs des potentiels d'ionisation et des énergies d'excitation des premiersniveaux excités du benzène et du tétrachlorure de silicium (Tableau VIII), on constate qu'un transfert d'énergie du benzène vers le tétrachlorure de silicium n'est pas possible ; c'est également le cas pour le transfert d'énergie à partir du niveau E_{1u} du benzène car $E_{SiCl_4} > 7eV$.

Nous avons vu que la sensibilisation observée pour le tétrachlorure de carbone peut, en première approximation, être interprétée par un attachement dissociatif des électrons thermiques. Dès lors, la faible sensibilisation que nous obtenons pour le tétrachlorure de silicium montrerait que, même si l'ion $SiCl_4^-$ se forme, l'efficacité de sa dissociation est faible. D'après BOUBY, les fréquences d'attachement électronique sur les té-

---

(*) suite de la page précédente. - Nous avons également tracé sur la Fig.IX les valeurs des rendements calculés d'après les valeurs des masses moléculaires du polymère. Ce calcul néglige, nous l'avons vu, la réaction de transfert de chaine ; l'écart entre les courbes b_1 et b_2 montre que cette constante ne peut être négligée. En ajustant la courbe b_2 sur la courbe b_1, nous pouvons calculer un degré de polymérisation théorique en l'absence de transfert et évaluer la constante de transfert C_s à 25°C :

$$C_s^{SiCl_4} = 40.10^{-5}, \text{ alors que } C_s^{CCl_4} = 384.10^{-5} \qquad (46)$$

Nous voyons que les valeurs de C_s varient dans le même sens que les énergies de liaison[85] Si-Cl = 92 kcal/mole et C-Cl = 68 kcal/mole.

trachlorures de carbone et de silicium sont pratiquement égales. Cependant, ses conditions expérimentales ne permettent pas de préciser la nature de cet attachement (dissociatif ou non). Par ailleurs, parmi les fragments observés par spectrographie de masse du tétrachlorure de carbone [111], les ions Cl^- ont une abondance relative importante ($\frac{Cl^-}{CCl_3^+} = 0,95$), tandis que, dans le cas du tétrachlorure de silicium[10], ce rapport $\frac{Cl^-}{SiCl_3^+} = 0,04$. Ceci semble bien indiquer que la dissociation des ions $SiCl_4^-$ est peu importante.

B. - MELANGES TETRACHLORURE DE SILICIUM-METHACRYLATE DE METHYLE (MMA)

Pour le mélange tétrachlorure de carbone-MMA, CHAPIRO[33] a mis en évidence une sensibilisation par le tétrachlorure de carbone qui ne peut être interprétée par les transferts d'énergie. Nous avons donc voulu savoir si, comme pour le mélange styrène-tétrachlorure de silicium, nous observions une sensibilisation peu importante. Toutefois, on se heurte à une difficulté : la tétrachlorure de silicium est un mauvais solvant du polymère et celui-ci précipite dans les mélanges riches en tétrachlorure de silicium. La Figure X représente la variation des vitesses de polymérisation en fonction de la composition du mélange. Elle est analogue à celles qui ont été obtenues par CHAPIRO (112) pour les mélanges styrène-alcools. Tout comme CHAPIRO, nous pouvons distinguer trois parties sur la courbe :

-De 0 à 15% de tétrachlorure de silicium - la polymérisation s'effectue en phase homogène . On observe une très faible sensibilisation.

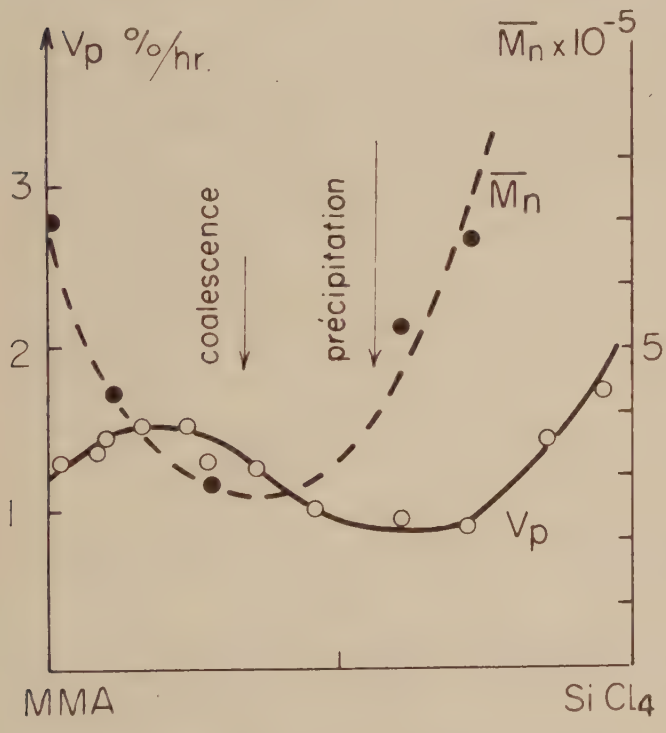


Fig. X — Mélange tétrachlorure de silicium - MMA

-De 15 à 50% de tétrachlorure de silicium- La vitesse de polymérisation diminue ; ce phénomène est dû à la coalescence des chaînes croissantes, qui tendent à se rassembler et à diminuer la terminaison. A partir de 30% de tétrachlorure de silicium, le mélange irradié devient opalescent, la cinétique de polymérisation est perturbée, on observe une légère accélération de la réaction au cours du temps.

-De 50 à 100% de tétrachlorure de silicium- Le polymère précipite ; la vitesse de polymérisation calculée à taux de conversion constant (1%) et la masse moléculaire augmentent. La cinétique de polymérisation présente les caractéristiques d'une polymérisation en phase hétérogène. Les rendements radiochimiques des mélanges ne pourront pas être calculés à partir des données cinétiques.

Nous pouvons toutefois remarquer que, dans la région où il n'y a pas précipitation, la sensibilisation semble moins importante que pour les mélanges tétrachlorure de carbone-MMA (bien qu'il soit possible que la coalescence perturbe dès le début le déroulement de la polymérisation, donc dimi-

nue la vitesse globale de polymérisation).

Cette conclusion, purement qualitative, va dans le même sens que celle que nous avons obtenue pour le mélange styrène-tétrachlorure de silicium.

HARDY[16] a observé une sensibilisation dans un grand domaine de concentration; mais on peut difficilement utiliser son résultat (obtenu à 60°C) pour comparer le comportement du tétrachlorure de carbone et du tétrachlorure de silicium car, à cette température, le pouvoir solvant augmente et la polymérisation s'effectue en phase homogène dans tout le domaine considéré. Par ailleurs, la radiolyse du tétrachlorure de carbone en présence de styrène ou de MMA n'a pas été étudiée à cette température.

III. - MELANGES DES TETRACHLORURES DE SILICIUM, DE GERMANIUM ET D'ETAIN AVEC LE TETRACHLORURE DE CARBONE

A. - MELANGE TETRACHLORURE DE CARBONE-TETRACHLORURE DE SILICIUM

Nous avons étudié les variations (Fig. XI) des rendements radiochimiques en fonction de la composition par la méthode d'interception par l'anthracène ainsi que par la méthode de polymérisation. La courbe (1) représente les rendements de disparition d'anthracène, la courbe (2) les rendements radicalaires des mélanges contenant 75% de styrène et les 2 tétrachlorures en quantité relatives variables (*).

(*) Cette courbe a été tracée en prenant commeabscisse les volumes de tétrachlorure de carbone qui, nous l'avons vu, sont proportionnels à la fraction d'énergie absorbée par ce dernier.

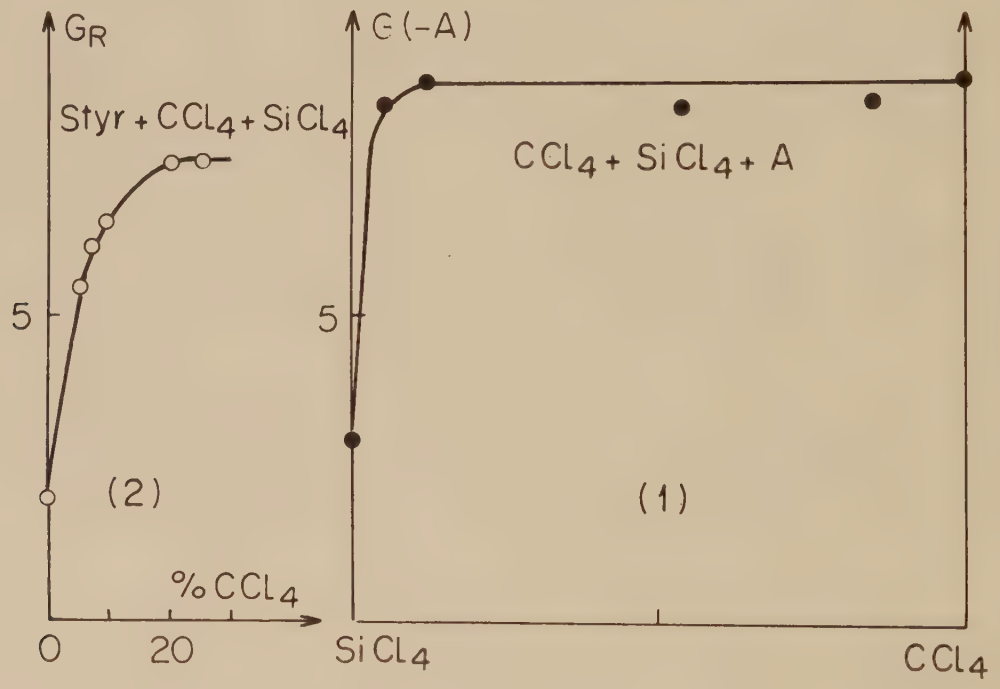


Fig. XI — Mélange tétrachlorure de carbone tétrachlorure de silicium

HENGLEIN[117] a signalé la formation de produits d'addition lors de la radiolyse de ce mélange.

Dans les deux cas, nous observons, pour les mélanges riches en tétrachlorure de silicium, une sensibilisation par le tétrachlorure de carbone. Celle-ci peut s'interpréter à l'aide de divers mécanismes.

- Transfert d'énergie d'excitation

Un tel transfert, nous l'avons vu, est possible du tétrachlorure de silicium ($E > 7eV$) vers le tétrachlorure de carbone ($E = 7eV$).

- Transfert de charge

Les potentiels d'ionisation [3] (TableauVIII) sont tels que les réactions ion-molécule suivantes sont possibles :

$$CCl_4 + SiCl_4^+ \longrightarrow SiCl_4 + CCl_4^+$$

$$SiCl_3^+ + CCl_4 \longrightarrow \dot{S}iCl_3 + CCl_4^+$$

CCl_4^+ n'a jamais été observé par spectrographie de masse. On peut penser, soit (ce qui est peu probable) qu'il ne se forme pas, soit qu'il se dissocie avant de pouvoir être détecté. La dissociation des ions CCl_4^+ formés lors des réactions ion-molécule est donc très probable et conduit à une augmentation du nombre total des radicaux libres.

- Par capture d'électrons lents.

La valeur du palier du rendement de disparition d'anthracène est atteinte pour des mélanges contenant 5% de tétrachlorure de carbone.

Une telle sensibilisation peut être interprétée, nous l'avons déjà dit, par des phénomènes de capture dissociative des électrons lents. La position des pics de capture dissociative des électrons par ces deux substances est légèrement différente. Le tétrachlorure de carbone présente[113] deux pics de capture dissociative des électrons de faible énergie (0,02eV et 0,4eV) ; le tétrachlorure de silicium[3] un seul (0,6eV). Pour des électrons d'énergie supérieure à 0,6eV, il pourra y avoir compétition entre l'attachement électronique par ces deux substances. Pour les électrons d'énergie inférieure à 0,6eV, l'attachement se produit uniquement par le tétrachlorure de carbone. Par ailleurs, nous avons émis l'hypothèse que l'attachement électronique sur le tétrachlorure de silicium est peu dissociatif. La sensibilisation que nous observons pour le mélange tétrachlorure de carbone - tétrachlorure de silicium semble indiquer que, même si l'ion $SiCl_4^-$ se forme, il est peu dissocié.

B. - MELANGE TETRACHLORURE DE CARBONE - TETRACHLORURE DE GERMANIUM

La figure XII représente les variations du rendement de disparition d'anthracène en fonction de la composition. Pour les mélanges riches en tétrachlorure de germanium, on observe une sensibilisation par le tétrachlorure de carbone.

La position des premiers niveaux excités de ces deux substances montre que le transfert d'énergie peut avoir lieu dans les deux sens et ne peut rendre compte de la sensibilisation par le tétrachlorure de carbone.

Les valeurs des potentiels d'ionisation sont telles que le transfert de charge $GeCl_4^+ + CCl_4 \longrightarrow CCl_4^+ + GeCl_4$ est possible. Un tel transfert pourrait expliquer une sensibilisation.

Enfin, comme pour le mélange tétrachlorure de carbone - tétrachlorure de silicium, la sensibilisation que nous avons observée semble mettre en évidence le role prépondé - rant de la capture dissociative des électrons lents par le tétrachlorure de carbone ; dans ce cas, la fréquence d'attachement électronique sur le tétrachlorure de germanium est 100 moins importante que sur le tétrachlorure de carbone. Nous ne connaissons pas le seuil d'attachement. Comme précécemment, il est possible que l'attachement électronique sur le tétrachlorure de germanium soit peu dissociatif, ce qui pourrait expliquer notre résultat.

C. - MELANGE TETRACHLORURE D'ETAIN-TETRACHLORURE DE CARBONE

La figure XIII représente les variations du rendement de disparition d'anthracène en fonction de la composition. On observe à la fois une sensibilisation pour les mélanges riches en tétrachlorure d'étain et une protection pour les mélanges riches en tétrachlorure de carbone.

Remarquons tout de suite que, pour les mélanges contenant plus de 80% de tétrachlorure d'étain, on observe une opalescence de l'ampoule, due probablement à la formation de $SnCl_2$, ce qui nous a empêché d'explorer ce domaine. Nous avons déterminé les rendements de disparition de l'anthracène à très faible dose ; dans ces conditions, la détermination de la vitesse de disparition d'anthracène n'est pas perturbée par la précipitation de dichlorure d'étain.

Les niveaux des premiers états excités sont tels qu'un transfert d'énergie est possible du tétrachlorure de carbone (E = 7eV) vers le tétrachlorure d'étain (E < 7eV). Un tel transfert permet d'interpréter les phénomènes de protection que l'on observe pour les mélanges riches en tétrachlorure de carbone.

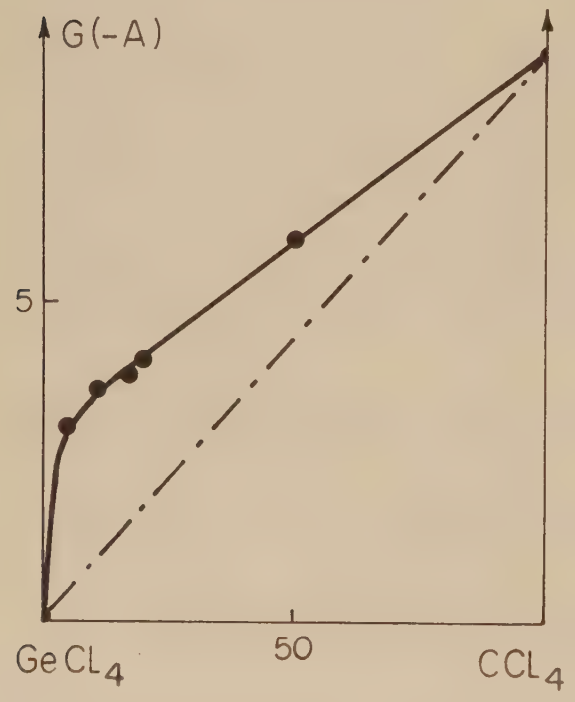


Fig. XII – Mélange CCl_4 - $GeCl_4$

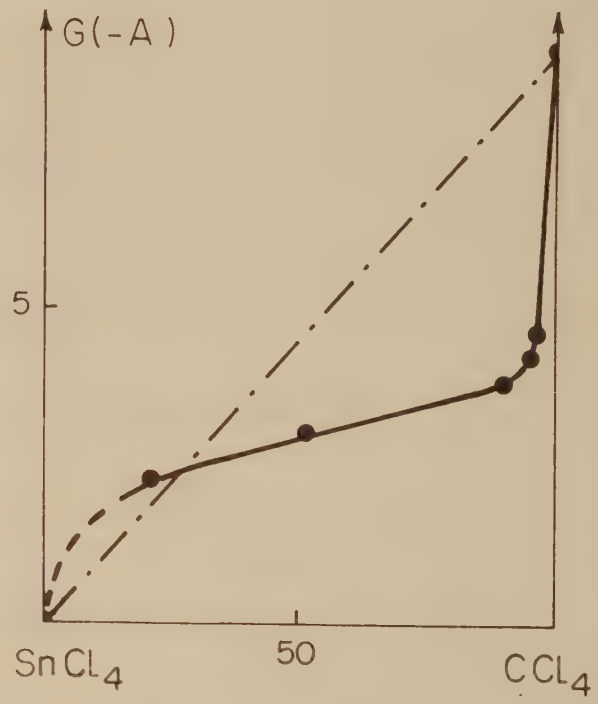


Fig. XIII – Mélange CCl_4 - $SnCl_4$

Comme pour le tétrachlorure de germanium, la sensibilisation que nous avons observée peut être expliquée par un transfert de charge et par capture d'électrons lents . Nous ne pouvons distinguer ces deux processus.

Dans la plus grande partie des cas, on ne peut interpréter de manière univoque les phénomènes de sensibilisation observés. Un fait important semble malgré tout se dégager: l'importance de la capture dissociative d'électrons par le tétrachlorure de carbone. Il y a toujours sensibilisation de la radiolyse des tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain par le tétrachlorure de carbone ; par ailleurs, la sensibilisation de la radiolyse du styrène par le tétrachlorure de carbone est plus importante que celle du tétrachlorure de silicium.

HAMILL[105] observe un résultat similaire pour les mélanges tétrachlorure de carbone - iodure de méthyle, bien que ces deux produits soient presque également efficaces pour sensibiliser la radiolyse du benzène .

Enfin, nous pouvons remarquer que les prévisions que nous avons faites concernant la position des premiers états excités et les valeurs des potentiels d'ionisation ne sont pas en contradiction avec nos résultats expérimentaux.

- 0 -

CHAPITRE VI

RADIOLYSE DE QUELQUES DERIVES DES TETRACHLORURES DE CARBONE ET DE SILICIUM

Dans la dernière partie de ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier la radiolyse en phase liquide et en phase solide des méthylchlorométhanes et des méthylchlorosilanes. Il nous a semblé intéressant de connaître les valeurs des rendements radiochimiques, ainsi que les positions des ruptures lorsqu'on remplace tour à tour les atomes de chlore par des groupements CH_3. Nous n'avons relevé à ce jour aucune étude de ce genre.

Par ailleurs, on pouvait s'attendre à retrouver pour ces deux séries de dérivés les différences de comportement que nous avons observées pour les tétrachlorures de carbone et de silicium, et poursuivre ainsi la comparaison de la radiolyse de ces deux substances.

L'étude de la radiolyse en phase liquide a été faite par la méthode d'interception par l'anthracène. En phase solide, nous avons identifié les radicaux libres formés d'après leur spectre RPE ; nous avons également déterminé les rendements radicalaires.

Les méthylchlorosilanes ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux orientés vers la chimie préparative. Dans l'ensemble, les auteurs ne se sont pas intéressés à l'acte primaire. La chlorure de tertiobutyle et le néopentane ont été irradiés par AYSCOUGH[114] et FESSENDEN[120] en phase solide et par WILEY[115] en phase liquide. D'autres auteurs -WILLARD[91], HAMILL[116] et SZWARC[38]- ont étudié le chlorure de tertiobutyle en milieu polycristallin ou en milieu vitreux. MASANET[33], HENGLEIN[64] ont par ailleurs déterminé le rendement de disparition d'anthracène et d'oxyde azotique dans le 1,1,1-trichloréthane en phase liquide.

Nous décrirons tour à tour les résultats que nous avons obtenus pour les méthylchlorométhanes et les méthylchlorosilanes.

I. - RADIOLYSE DES METHYLCHLOROMETHANES

Examinons d'abord brièvement quel pourrait être l'effet du remplacement d'un atome de chlore par un groupement CH_3. L'énergie de la liaison C-Cl (68 kcal) est inférieure à celle des liaisons C-C et C-H (98 et 85kcal). Si les différences d'énergie de liaison observées à l'état fondamental se retrouvent à l'état excité, la liaison C-Cl sera plus facilement rompue que C-H et C-C. Dès lors, la substitution devrait avoir pour effet une diminution de la radiosensibilité, donc du rendement de disparition d'anthracène en phase liquide. En phase solide, la situation est légèrement différente par suite de l'effet-cage ; celui-ci est plus important pour les radicaux $Cl^{\bullet}$ que pour les radicaux $H^{\bullet}$; par conséquent, si les ruptures C-H et C-Cl sont possibles la substitution devrait amener une augmentation du rendement radicalaire.

Nous allons maintenant décrire nos résultats expérimentaux en phase solide et en phase liquide et les confronter à ces prévisions.

A. - IRRADIATIONS EN PHASE SOLIDE

Pour toutes ces substances (sauf le 1,1,1-Trichloréthane), le nombre de radicaux présents après irradiation à 77°K reste constant au cours du réchauffement jusqu'à la température de recombinaison des radicaux. Les échantillons de 1,1,1-trichloréthane évoluent au cours du réchauffement de la même manière que ceux de tétrachlorure de carbone : le nombre total de radicaux commence par diminuer, puis atteint vers 160 à 180°K une valeur qui reste constante jusqu'au point de transition du 1,1,1-trichloréthane.

Examinons, pour chacune de ces substances, les spectres RPE.

1) 1,1,1-trichloréthane

Après irradiation à 77°K, on observe un spectre mal résolu (Fig. XIVa), comparable à celui que nous avons attribué à l'ion CCl_4^-. L'efficacité de capture des électrons par le 1,1,1-trichloréthane est, d'après BOETTNER[118], très légèrement inférieure à celle du tétrachlorure de carbone (Tableau IX) ; elle reste cependant assez importante pour que nous ne puissions exclure la formation de l'ion $CH_3CCl_3^-$. Cette attribution, comme l'identification de l'ion CCl_4^-, reste très incertaine. Ce spectre disparaît avant 150°K ; après réchauffement à 180°K, on observe un spectre à 15 bandes (Fig. XIVb), qui est la superposition des spectres correspondant à deux radicaux : $CH_3\dot{C}Cl_2$ et $(CH_3)C^{\cdot}$ (Fig. XIVd et e).

TABLEAU IX

	nb. d'atomes de chlore	Boettner (unités arbitraires)	Bouby ν torr^{-1} sec^{-1}
CCl_4	4	1	8.10^9
$SiCl_4$	4		7.10^9
CH_3CCl_3	3	0,066	?
CH_3SiCl_3	3	?	5.10^7
$(CH_3)_2CCl_2$	2	$0,9.10^{-4}$	?
$(CH_3)_3CCl$	1	?	5.10^5
C_2H_5Cl	1	2.10^{-4}	?

Il ne nous semble pas que le radical $(CH_3)C^{\cdot}$ soit un radical primaire. Par analogie avec ce que nous avons observé pour le tétrachlorure de carbone, ce radical provient vraisemblablement de la décomposition suivante :

$$(CH_3)\dot{C}Cl_2 \longrightarrow (CH_3)C^{\cdot} + Cl_2$$

Remarquons que le comportement du 1,1,1-trichloréthane est en tous points le même que celui du tétrachlorure de carbone : évolution des radicaux au cours du réchauffement, présence d'un ion-radical qui disparaît à basse température ($CH_3CCl_3^-$), et enfin décomposition du radical primaire. Il semble donc que la seule rupture primaire observée soit la rupture d'une liaison C-Cl, aboutissant à la formation du radical $CH_3\dot{C}Cl_2$.

2) 2,2-dichloropropane

Le spectre à 7 bandes que nous observons dans tout le domaine de température exploré peut correspondre au radical $(CH_3)_2\dot{C}Cl$ (7 bandes, donc interaction égale avec 6 protons) (fig. XIVf). Dans ce cas aussi, la seule rupture observée est celle d'une liaison C-Cl.

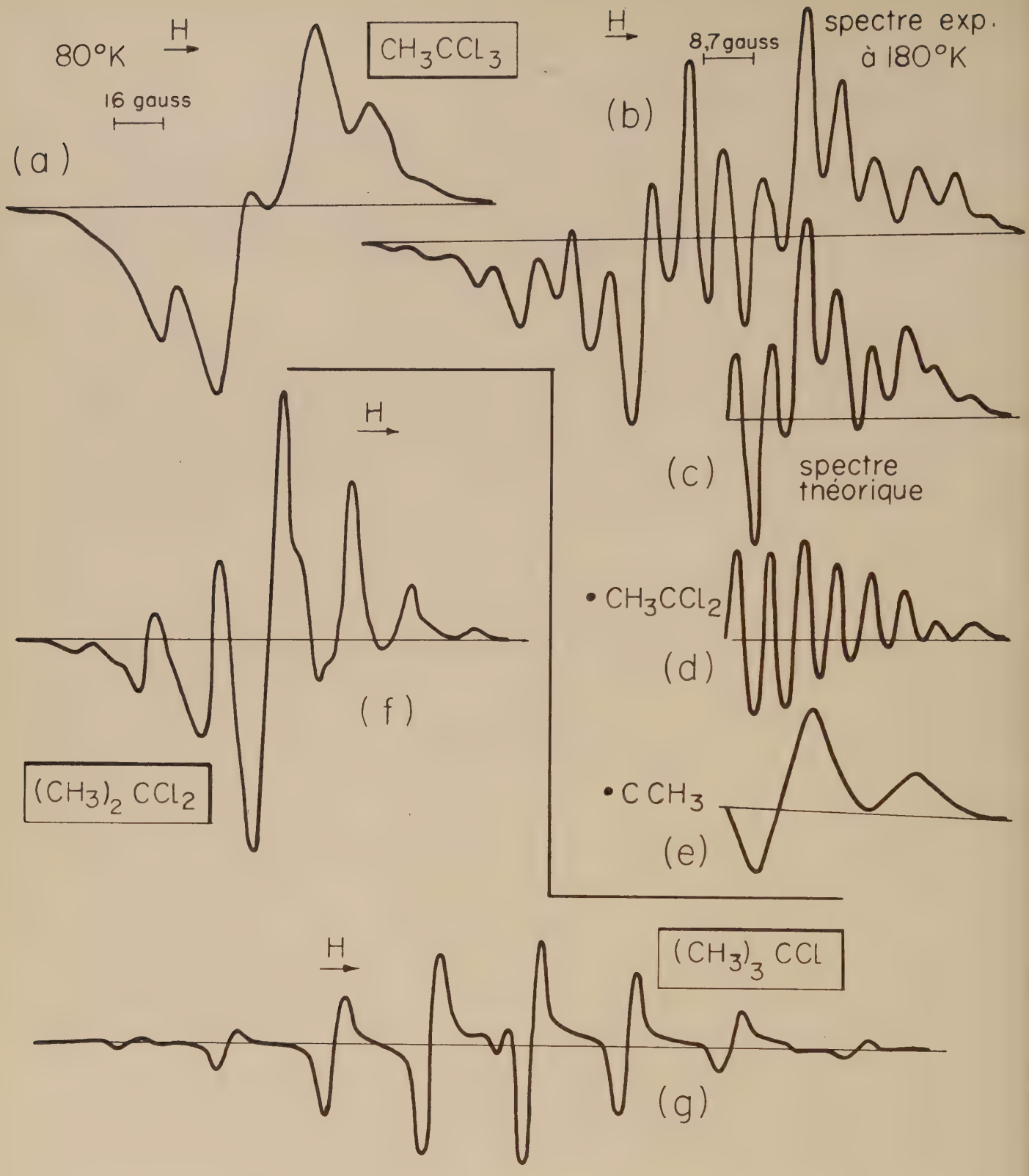


Fig. XIV — Radiolyse des méthyl chloro méthanes.

3) Chlorure de tertiobutyle

Le spectre RPE correspond au radical $(CH_3)_3 \dot{C}$ (Fig. XIVg). Différents auteurs, AYSCOUGH[114], FESSENDEN[120], SZWARC[38] et WILLARD[91], ont observé ce même radical lors de l'irradiation du chlorure de tertiobutyle, soit pur en milieu polycristallin soit en milieu vitreux. Dans ce cas encore, le seul radical observé correspond à la rupture de la liaison C-Cl.

La rupture d'une liaison C-Cl est la seule que nous ayons mis en évidence pour toutes ces substances. Ce résultat confirme ce que laissent prévoir les énergies de liaison. Il n'est pas impossible que d'autres ruptures se produisent, mais avec une probabilité beaucoup plus faible.

Nous avons par ailleurs calculé les rendements radicalaires à partir des pentes à l'origine des courbes représentant les variations du nombre de radicaux avec la dose. Le phénomène de saturation est moins important pour ces substances que pour le tétrachlorure de carbone (on l'observe pour des doses supérieures à 30Mrads) (Fig. XV).

Dans le cas du tétrachlorure de carbone et du 1,1,1-trichloréthane, nous avons calculé les rendements correspondant aux entités A (respectivement CCl_4^- et $CH_3CCl_3^-$) et B ($\dot{C}Cl_3$ + $\dot{C}Cl$ et $CH_3\dot{C}$ + $CH_3\dot{C}Cl_2$).

Sur le tableau X, nous voyons que pour ces deux substances, $G(A) \gg G(B)$. Les entités A se décomposent donc sans forcément aboutir à la formation de radicaux libres. Tout se passe comme si les deux fragments résultant de la décomposition des entités A ne possèdaient pas assez d'énergie cinétique pour sortir de la cage et se recombinaient alors. En phase solide, le processus de capture dissociative serait alors rendu inefficace par suite de l'effet-cage.

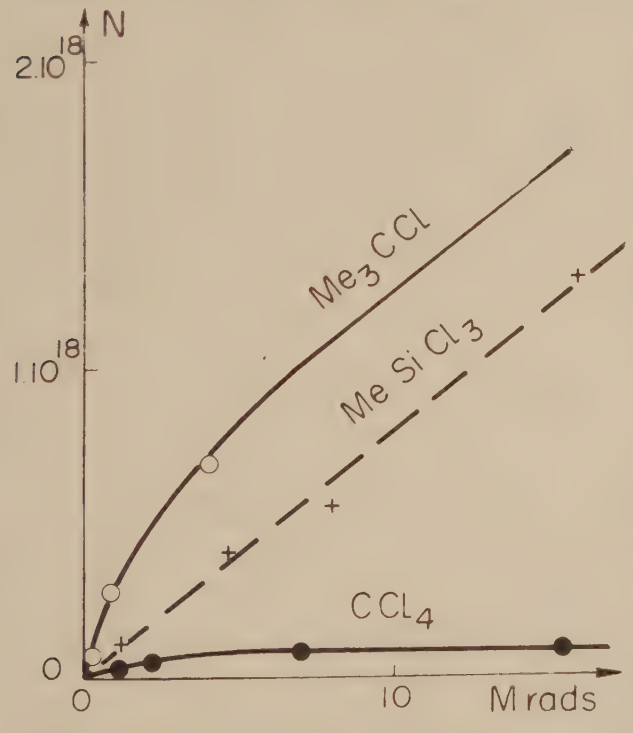


Fig. XV — Variation du nombre de radicaux avec la dose pour deux dérivés substitués.

Dans le cas du 2,2-dichloropropane et du chlorure de tertiobutyle, nous n'avons pas observé l'entité A. Examinons l'efficacité de l'attachement électronique par ces substances. BOETTNER[118] a étudié la capture des électrons par des substances contenant respectivement 4 chlores, 3 chlores, 2 chlores et 1 chlore . Il constate que l'efficacité de la capture décroit avec le nombre de chlores présents dans la molécule (Tableau IX). Ainsi, la probabilité d'attachement électronique et la formation de l'entité A varient dans le même sens.

Examinons maintenant les valeurs des rendements radicalaires $G_R = G(B)$ (ou parfois $G(B_1 + B_2)$): le rendement radicalaire G_R augmente avec le nombre de CH_3. Les résultats précédents montrent que les radicaux B ne sont pas formés par décomposition de l'ion XCl_4^-. Remarquons que d'autres processus peuvent intervenir lors de la radiolyse de ces substances et conduire aux mêmes radicaux libres. Ainsi, pour le chlorure de tertiobutyle, J. DURUP[119] a observé par spectrographie de masse une proportion importante d'ions positifs correspondant à la rupture C-Cl et aboutissant

TABLEAU X

Corps étudiés	G_R	A	Rupture $X-CH_3$	Rupture X-Cl	Rupture C-H	B_1	B_2	C	$G(-A)_{liq}$
CCl_4	0,17	1,20	-	0,17	-	0,1	0,07	0,40	9
CH_3CCl_3	0,68	2,5	-	0,68	-	0,26	0,42	-	4,4
$(CH_3)_2CCl_2$	3	-	-	3	-	3	-	-	1,5
$(CH_3)_3CCl$	6	-	-	6	-	6	-	-	3,1
$(CH_3)_4C$			-				-		
$SiCl_4$	0,06	-		0,06		0,06	-	-	3,2
CH_3SiCl_3	0,9	-	0,2 à 0,25	0 à 0,2	0,5 à 0,65	0,9	-	-	6,1
$(CH_3)_2SiCl_2$	1,50	-	?	?	?	1,5	-	-	5,06
$(CH_3)_3SiCl$	1,8	-	?	?	?	1,8	-	-	4,3
$(CH_3)_4Si$	4,4					4,4	-		1,5

Les tirets indiquent les cas où le radical considéré manque (-)

Les points d'interrogation indiquent les cas où le radical a été observé sans que la détermination du rendement ait été possible (?)

à la formation de $(CH_3)_3C^+$.

HAMILL[116] et WILLARD[91] pensent avoir mis en évidence l'attachement dissociatif lors de l'irradiation des chlorures d'alkyle et du tétrachlorure de carbone. Ils observent pour toutes ces substances -sauf le tétrachlorure de carbone- un spectre RPE découpé qu'ils attribuent aux radicaux alkyle correspondants. Pour le tétrachlorure de carbone, WILLARD observe une large bande ressemblant au spectre A observé par nous. D'après ces auteurs, les radicaux alkyle -ou $\dot{C}Cl_3$- ainsi formés proviennent de la dissociation de l'ion négatif RX^-. Remarquons que les conditions expérimentales dans lesquelles ces auteurs opérent sont très différentes des nôtres. La structure du milieu (polycristallin ou vitreux) peut exercer une influence notable sur le nombre ou la nature des radicaux. Ainsi, après radiolyse du chlorure de méthyle pur, AYSCOUGH[114] observe un spectre ayant un grand nombre de bandes correspondant à deux radicaux $\dot{C}H_3$ et $\dot{C}H_2Cl$; dans des matrices vitreuses, VAN DUSEN[121] et WILLARD[91] ont observé un spectre à 4 bandes correspondant à $\dot{C}H_3$.

Ce qui précède montre que le mécanisme de radiolyse a de fortes chances d'être différent suivant que la substance étudiée est irradiée pure en milieu polycristallin ou diluée dans une matrice vitreuse. Par conséquent, les résultats que nous avons obtenus ne sont pas nécessairement en contradiction avec ceux de HAMILL ou de WILLARD.

B. - IRRADIATIONS EN PHASE LIQUIDE

Nous avons déterminé, pour toutes ces substances, les rendements radiochimiques en phase liquide par la méthode d'interception par l'anthracène (Tableau X).

Si les ruptures les plus fréquentes, comme en phase solide, sont les ruptures des liaisons C-Cl, les seuls radicaux à intercepter seront $Cl^\cdot$ et $(CH_3)_{3-n}\dot{C}Cl_n$ (avec n = 0,1,2,3). L'interception des seconds posera quelques problèmes car l'encombrement stérique croit du radical $\dot{C}Cl_3$ au radical $(CH_3)_3C^\cdot$. L'écart entre r_{Cl} = 1,80 et r_{CH_3}=2,0 bien que très faible, suffit, dans le cas de l'anthracène, à rendre difficile l'interception du radical $(CH_3)_3C^\cdot$. Ainsi, l'interception des radicaux tertiobutyle par l'anthracène est limitée par un encombrement stérique important. D'après GERDIL[56], un seul radical peut se fixer sur une molécule d'anthracène. Dans les conditions où nous opérons (très faible concentration d'anthracène), il est possible qu'une assez faible proportion des radicaux $(CH_3)_3C^\cdot$ soit interceptée. Nous estimerons donc que les déterminations des rendements de disparition d'anthracène nous donnent une valeur minimum du nombre de radicaux libres formés.

Examinons maintenant les valeurs des rendements de disparition d'anthracène pour le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1-trichloréthane et le 2,2-dichloropropane, qui sont respectivement de 9, 4,5, et 1,5 -(Tableau X). Le rendement de disparition d'anthracène pour le chlorure de tertiobutyle est de 3,1.

En phase liquide, la capture dissociative des électrons lents conduit à la formation de radicaux. La diminution des rendements radiochimiques pour les trois premiers termes de la série est donc une illustration du rôle de l'attachement dissociatif lors de la radiolyse de ces substances. En effet, nous voyons sur le Tableau IX que la probabilité d'attachement électronique décroit de manière appréciable entre le tétrachlorure de carbone (4 chlores) et le 2,2-dichloropropane, (2 chlores) . Lorsque la probabilité de capture devient négligeable (2,2-dichloropropane, chlorure de tertiobutyle), les rendements de disparition d'anthracène évoluent de la même manière que les rendements observés en phase solide : le nombre total de radicaux augmente avec le nombre de groupements CH_3, bien que la rupture la plus importante soit celle d'une liaison C-Cl.

La discussion des résultats obtenus en phase liquide et en phase solide montre donc que deux processus différents sont responsables des phénomènes observés : en phase liquide, on observe l'attachement électronique dissociatif et un autre mécanisme

qui devient prédominant pour le 2,2-dichloropropane et le chlorure de tertiobutyle. En phase solide, l'attachement dissociatif est rendu inefficace et seul le second mécanisme est observé.

Cependant, l'augmentation du rendement radicalaire avec le nombre de groupements CH_3 est en désaccord avec les prévisions que nous avons faites au début de ce paragraphe. Il est cependant possible que l'introduction d'un groupement CH_3 affaiblisse la liaison C-Cl.

II. - RADIOLYSE DES METHYLCHLOROSILANES

Examinons d' abord quel devrait être, pour ces substances, l'effet de la substitution d'un atome de chlore par un groupement méthyle. L'énergie des liaisons Si-Cl (92 kcal) et Si-C (104 kcal/mole) est supérieure à celle de la liaison C-H (85 kcal/mole). Le remplacement d'un atome de chlore par un groupement CH_3 devrait alors avoir pour effet une augmentation de la radiosensibilité : en phase liquide, nous devrions observer une augmentation du rendement de disparition d'anthracène ; en phase solide, outre cette augmentation, nous devrions mettre en évidence les radicaux libres correspondant aux trois ruptures Si-Cl, C-H, et Si-CH_3.

Nous allons maintenant décrire les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, d'abord en phase solide, puis en phase liquide.

A. - IRRADIATIONS EN PHASE SOLIDE

Après irradiation à 77°K et réchauffement de l'échantillon à une température comprise entre 150 et 180°K, le nombre de raies devient très élevé. Le spectre RPE correspond dans tous les cas à la superposition de plusieurs radicaux. Le nombre total d'entités radicalaires reste dans tous les cas constant au cours du réchauffement jusqu'à leur température de recombinaison. Examinons d'abord les spectres RPE de ces substances.

1) Méthyl-trichlorosilane

Après irradiation à 77°K, on observe un spectre (Fig. XVIa) à 3 bandes d'intensités relatives : 1 : 2 : 1 :, qui doit correspondre au radical $\dot{C}H_2SiCl_3$. Au réchauffement, on observe sur les bandes extrêmes de ce spectre l'apparition d'une structure. Certaines bandes qui apparaissent au réchauffement correspondent au spectre observé pour le tétrachlorure de silicium ($\dot{S}iCl_3$). Nous pouvons remarquer qu'il s'y ajoute un autre radical que nous pensons être $CH_3\dot{S}iCl_2$ (la seule autre rupture possible étant celle de la liaison Si-Cl (Fig. XVII).

Signalons enfin, pour les irradiations à très faibles doses, l'existence d'un spectre analogue au spectre B_3 que nous avons observé pour le tétrachlorure de silicium. Par analogie avec ce que nous avons dit au Chapitre IV, nous pouvons penser qu'il correspond à $CH_3SiCl_3^+$. Cet ion-radical reste stable jusqu'à la température de fusion de l'échantillon.

2) Diméthyl-dichlorosilane

Le spectre à 3 bandes que l'on observe à basse température (80 à 90°K) (Fig XVIb) peut être attribué à $\dot{C}H_2CH_3SiCl_2$. Au réchauffement, nous voyons apparaître certaines bandes latérales correspondant au radical $CH_3\dot{S}iCl_2$, que nous pensons avoir observé pour le méthylchlorosilane ; il reste un autre spectre qui correspond probablement à $(CH_3)_2\dot{S}iCl$ (la rupture Si-Cl est encore une fois la seule autre rupture possible) (Fig. XVII)

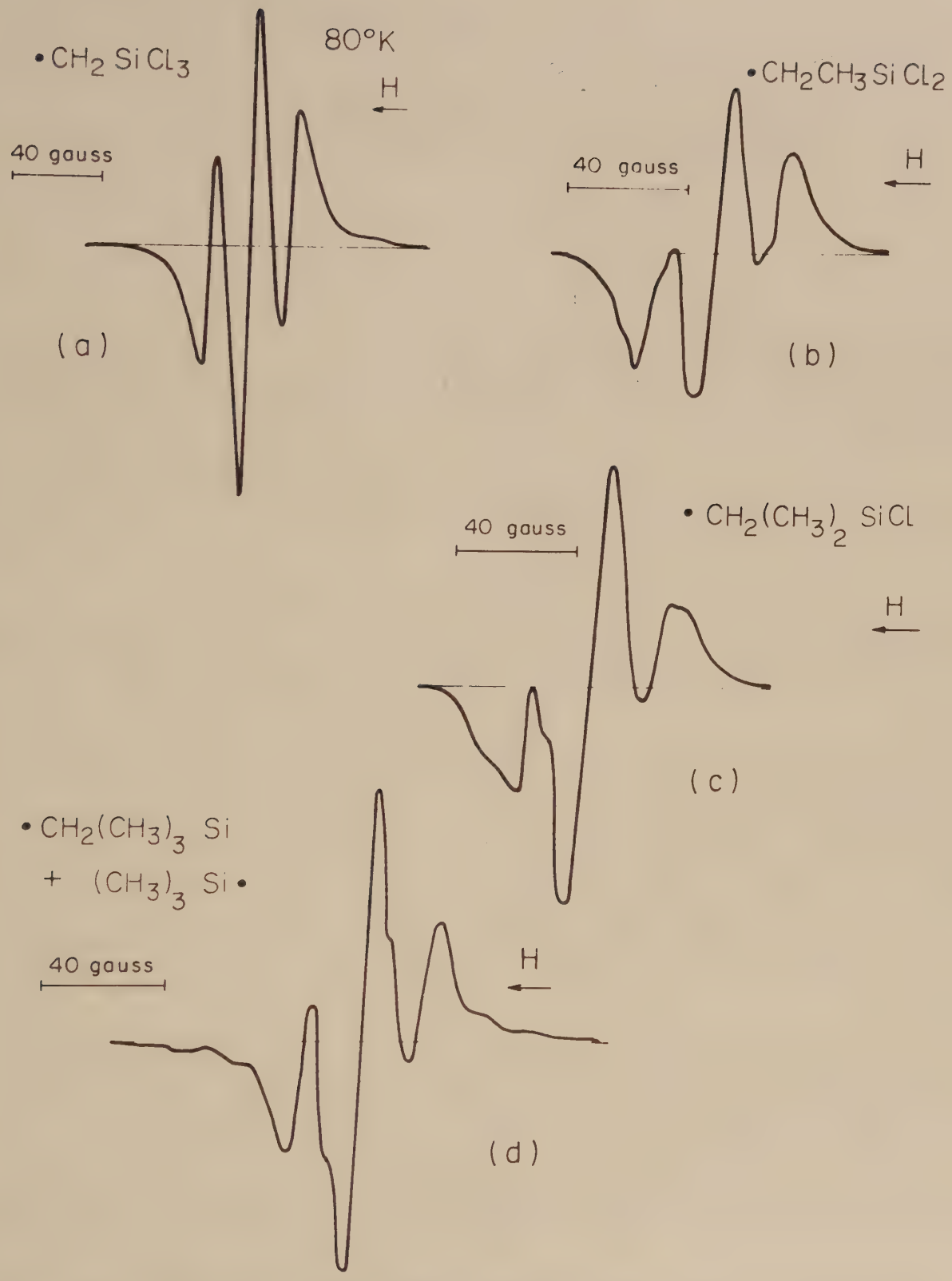


Fig. XVI — Radiolyse des méthylchlorosilanes - Spectres à 80° K

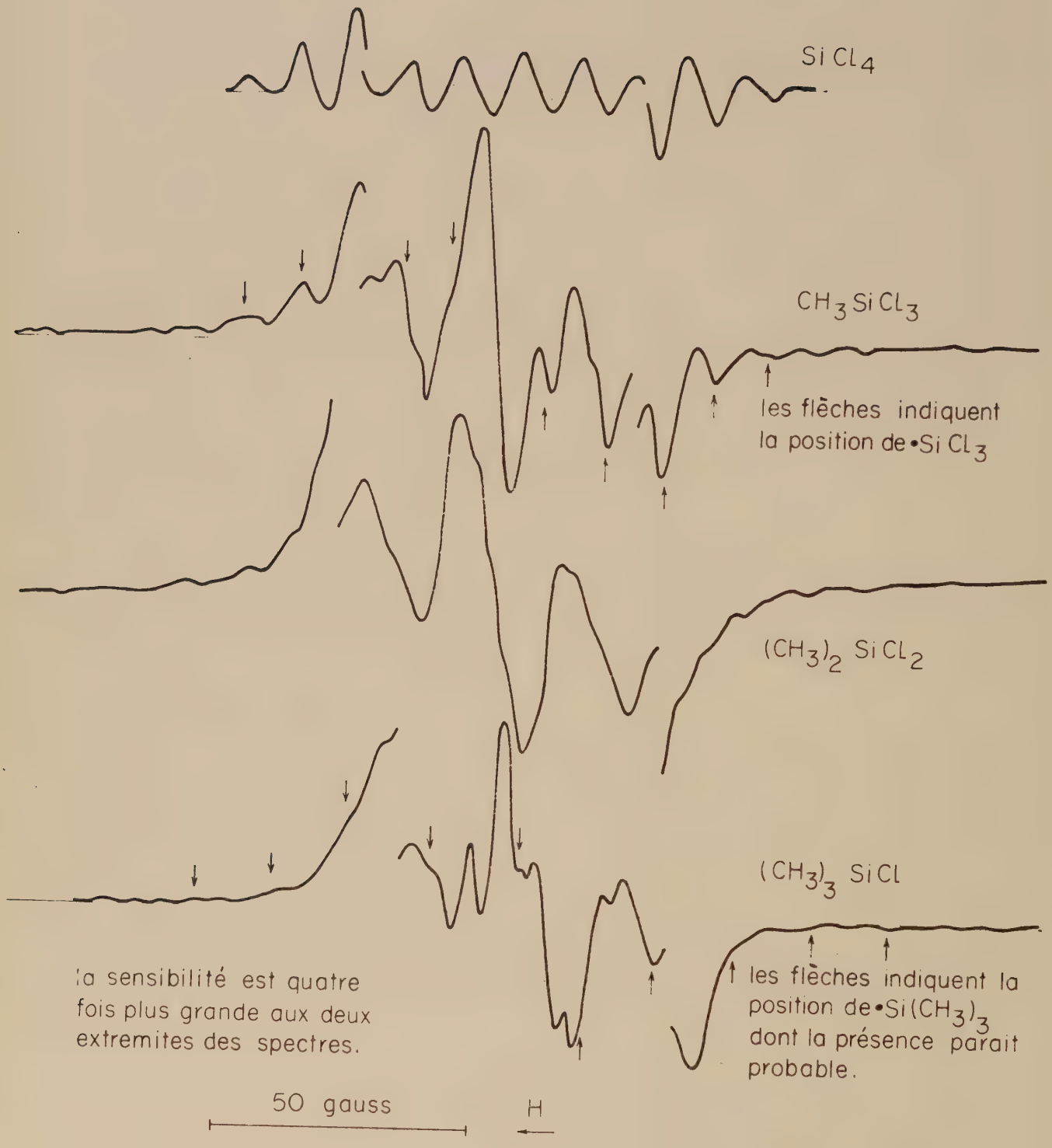


Fig. XVII — Radiolyse des méthylchlorosilanes - spectres à 180° K

3) Triméthyl-chlorosilane

Après irradiation à 77°K, on observe un spectre à 3 bandes correspondant au radical $\dot{C}H_2Si(CH_3)_2Cl$ (Fig. XVIc). Après réchauffement, nous avons en outre observé un spectre correspondant à un ou plusieurs radicaux que nous n'avons pu identifier.

La comparaison de ce spectre avec celui que nous allons décrire pour le tétraméthylsilane semble indiquer la présence de $(CH_3)_3\dot{S}i$ (Fig. XVII).

4) Tétraméthylsilane

Après irradiation à 77°K, nous avons observé un spectre correspondant au radical $\dot{C}H_2Si(CH_3)_3$ (Fig. XVId), ainsi que les bandes latérales d'un spectre que nous pensons être celui de $(CH_3)_3\dot{S}i$ (Fig. XVII).

Ainsi donc, conformément à nos prévisions, les trois types de rupture semblent possibles lors de la radiolyse des méthylchlorosilanes ; la plus probable -et aussi la plus fréquente- étant celle de la liaison C-H. Lors d'études antérieures des méthylchlorosilanes, seule la rupture Si-Cl avait été observée. Les méthodes d'analyse utilisées par les différents auteurs ne permettaient pas une connaissance des étapes intermédiaires.

En phase solide, l'augmentation du rendement radicalaire avec le nombre de groupements CH_3 (voir Tableau IX) peut ici se comprendre puisque l' effet-cage sera plus efficace pour le chlore que pour l'hydrogène et que les ruptures C-H sont de loin les plus probables.

B. - IRRADIATIONS EN PHASE LIQUIDE

Nous avons déterminé pour chacune de ces substances le rendement de disparition d'anthracène (Tableau X). Si les ruptures sont les mêmes en phase liquide et solide, les radicaux produits sont $H^{\cdot}$, $Cl^{\cdot}$, $\dot{C}H_2\text{-}Si(CH_3)_{n-1}Cl_{4-n}$ (n =1, 2, 3, 4) et $(CH_3)_n\dot{S}iCl_{3-n}$ (avec n = 0, 1, 2, 3).

L'augmentation du r endement de disparition d'anthracène que l'on observe lorsqu'on passe du tétrachlorure de silicium G(-A) = 3 au méthyltrichlorosilane G(-A) = 6 peut s'expliquer par la possibilité de ruptures C-H et Si-CH_3. Dans ce cas, l'attachement électronique (Fig. IX) ne semble donc pas jouer un rôle aussi important que pour les méthylchlorométhanes. Pour les substances contenant plus d'un groupement CH_3, le rendement G(-A) tend à diminuer. Ce résultat semble difficile à interpréter. Il est cependant possible que certains radicaux particulièrement encombrés ne soient pas interceptables par l'anthracène. Comme dans le cas des méthylchlorométhanes, nous pouvons estimer que les rendements de disparition de l'anthracène constituent une limite inférieure des rendements radicalaires.

En phase solide, nous avons vu que les ruptures possibles sont différentes ; pour les méthylchlorométhanes, seule la rupture C-Cl est possible, pour les méthylchlorosilanes, les trois types de rupture Si-Cl, C-H, et Si-CH_3 sont possibles. Par ailleurs le comportement de chacun des deux dérivés monosubstitués (CH_3CCl_3 et CH_3SiCl_3) est le même que celui du tétrachlorure correspondant. Lors d'irradiations en phase solide, nous avons vu que la capture dissociative des électrons lents est rendue inefficace par suite de l'effet-cage ; par conséquent , pour les deux séries de substances, on observe une augmentation du rendement radicalaire avec le nombre de groupements CH_3

Dans le cas des méthylchlorosilanes, nous avons vu que la rupture principale est celle de la liaison C-H et ce résultat semble logique ; mais il n'en est pas de même dans le cas des méthylchlorométhanes, pour lesquels la seule rupture observée est celle de la liaison C-Cl.

En phase liquide, nous avons pu mettre en évidence, une fois de plus, un comportement différent des dérivés "carbonés" et "siliciés". Lors de la radiolyse du tétrachlorure de carbone et du 1,1,1-trichloréthane, la capture dissociative des électrons lents joue un rôle important. Les rendements radiochimiques que nous avons observés pour le tétrachlorure de silicium et les méthylchlorosilanes ne semblent pas liés aux fréquences d'attachement électronique ; il nous semble donc que la capture des électrons lents par ces substances est peu dissociative.

- 0 -

CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons abordé diverses questions concernant la radiolyse des tétrachlorures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain : en phase solide et liquide, la radiolyse de mélanges de ces substances et de quelques-uns de leurs dérivés.

De cet ensemble à aspects multiples, nous pouvons tirer les conclusions suivantes.

En phase solide, nous avons observé l'ion-radical A pour tous les tétrachlorures, sauf le tétrachlorure de silicium ; mais pour ce dernier, nous ne pouvons exclure la disparition de l'entité A dès 77°K dans une matrice de tétrachlorure de silicium. L'étude de la radiolyse des méthylchlorométhanes en phase solide nous a amené à lier l'existence de l'entité A à la probabilité d'attachement électronique sur la substance étudiée. A serait l'ion négatif provenant de cet attachement électronique. Lorsque cet ion est dissociatif, l'énergie cinétique des fragments $\dot{X}Cl_3$ et Cl^- ne leur permet pas de sortir de la cage.

Les radicaux libres que nous avons identifiés (radicaux B) ne semblent pas provenir de la décomposition de A. L'identification des spectres RPE a montré que les radicaux B sont les mêmes pour les quatre tétrachlorures ($XCl_3^{\cdot}$) ; en outre, nous avons signalé la formation de $CCl^{\cdot}$ et $SiCl^{\cdot}$. Le mécanisme de formation des radicaux B peut être, soit radicalaires (décomposition de XCl_4^{*}), soit ionique (décomposition de XCl_4^{+} ou XCl_3^{+}). Les rendements observés en phase solide pour les tétrachlorures sont faibles : $G_R < 1$. Lorsqu'on étudie les dérivés substitués, on constate que, si 2 ou 3 chlores sont remplacés par des groupements CH_3 , les rendements radicalaires sont assez élevés : $3 < G_R < 6$.

En phase liquide, le comportement du tétrachlorure de carbone est légèrement différent de celui des autres tétrachlorures : son rendement radicalaire est élevé ($G_R = 18$) ; par ailleurs, lors de la radiolyse de mélanges de tétrachlorure de carbone soit avec un aromatique, soit avec un autre tétrachlorure, on observe toujours une sensibilisation par le tétrachlorure de carbone ; enfin, lors de la radiolyse du tétrachlorure de carbone et du 1,1,1-trichloréthane, l'attachement électronique dissociatif joue un rôle important.

Pour les autres tétrachlorures, il semble que l'attachement électronique ait lieu mais qu'il ne soit pas dissociatif. Une explication purement hypothétique de la stabilité des ions $SiCl_4^-$, $GeCl_4^-$, $SnCl_4^-$ peut être donnée : les atomes de silicium, de germanium et d'étain possèdent une orbitale d libre, susceptible d'être stabilisée par interaction avec les orbitales du chlore. Cette orbitale moléculaire recevrait l'électron lent ce qui aurait pour effet de stabiliser l'ion XCl_4^- ainsi formé et de diminuer sa probabilité de dissociation. Une telle stabilisation ne pourrait avoir lieu pour le tétrachlorure de carbone, lequel ne possède pas d'orbitale libre.

Lorsque l'attachement électronique devient peu important (chlorure de tertiobutyle 2,2-dichloropropane), ou lorsque l'ion négatif formé est peu dissociatif (tétrachlorure de silicium, de germanium et d'étain, méthylchlorosilanes), un second mécanisme doit être envisagé pour interpréter les résultats obtenus : c'est celui que nous avons décrit pour la radiolyse en phase solide.

En conclusion, ce travail permet de mettre en évidence le rôle de l'attachement électronique dissociatif lors de la radiolyse de substances chlorées. Ce mécanisme ne permet pas de rendre compte de la totalité des phénomènes observés et un autre processus, soit radicalaire, soit cationique, doit être envisagé. Nos résultats sont en accord avec les études comparatives antérieures sur les tétrachlorures, signalant un comportement du tétrachlorure de carbone différent de celui des autres tétrachlorures.

- 0 -

BIBLIOGRAPHIE

1. J.H. HILDEBRAND - J. Chem. Phys. (1947) 15, 727
2. L.O. BROCKWAY & I.E. COOTS - Trans. Farad. Soc. (1938) 34, 1429
3. J.D. CRAGGS & C.A. McDOWELL - Report on Progress in Physics (1955) 18, 375
4. F.G.A. STONE & D. SEYFERTH - J. Inorg. Chem. (1955) 1, 112
5. C. EABORN - "Organosilicon Compounds", Chap. II, Butterworths, Londres (1960)
6. L.O. BROCKWAY & F.T. WALL - J. Amer. Chem. Soc. (1934) 56, 2373
7. L. PAULING - "Nature of the Chemical Bond", Cornell Univ. Press (1960)
8. J. CHATT & A.A. WILLIAMS - J. Chem. Soc. (1954) 4403
9. N.N. SOKOLOV & K.A. ANDRIANOV - J. Chim. Gen. URSS (English transl.) (1954) 647
10. R.H. VOUGHT - Phys. Rev. (1947) 71, 93
11. J. CURTICE & H. GILMAN & G.S. HAMMOND - J. Amer. Chem. Soc. (1957) 79, 4754
12. M.A. NAY, G.N.C. WOODALL, O.P. STRAUSZ & H.E. GUNNING - J. Amer. Chem. Soc. (1965) 87, 179
13. R.D. COWELL, G. URRY & S.I. WEISSMAN - J. Amer. Chem. Soc. (1963) 85, 822
14. R.D. COWELL, G. URRY & S.I. WEISSMAN - J. Chem. Phys. (1963) 38, 2028
15. HARDY, NIMRAY, KOVACH & LI - Polymerov (1960) N. 7-8, 246
16. W.A. CRAMER - Thèse de Doctorat, Amsterdam (1961)
17. D.N. ANDREEV - Bull. Acad. Sc. URSS, Div. Chem. Sc. (English transl.) (1957) 839; ibid. (1960) 216
18. G. FRITZ, D. HABEL, D. KUMNER & G. TEICHMANN - Z. Anorg. Allg. Chem. (1959) 302, 60
19. G. FRITZ, & B. RAABE - Z. Anorg. Allg. Chem. (1959) 299, 232
20. R. SAUER & E. HADSELL - J. Am. Chem. Soc. (1958) 70, 1964
21. J.G. HANSON - PhD Thesis, Purdue University (1964)
22. H. NIKI & G.J. MAINS - J. Phys. Chem. (1964) 68, 304
23. H.A. BETHE - Handbuch der Physics (1933), vol. 24
24. A.H. SAMUEL & J.L. MAGEE - J. Chem. Phys. (1953) 21, 1080
25. R.L. PLATZMAN - J. Phys. Rad. (1960) 21, 853
26. R.L. PLATZMAN - Rad. Res. (1962) 17, 419
27. M. MAGAT - Die Makromolekulare Chemie (1960) 35, 159
28. R.M. NOYES - J. Am. Chem. Soc. (1955) 77, 2042
29. A. KUPPERMAN & G.G. BELFORD - J. Chem. Phys. (1962) 36, 1412, 1427
30. L. BOUBY - Thèse Doctorat, Paris (1964)
31. A. CHAPIRO, J.W. BOAG, M. EBERT & L.H. GRAY - J. Chim. Phys. (1953) 50, 468
32. A. CHAPIRO - J. Chim. Phys. (1954) 51, 165
33. A. CHAPIRO - J. Phys. Chem. (1959) 63, 801
34. A. CHAPIRO, E. GOETHALS & S. MUNK - J. Chim. Phys. (1960) 57, 47
35. C. VERMEIL, F. MULLER, M. MATHESON & S. LEACH - Bull. Soc. Chim. Belge (1962) 71, 837
36. U. FANO - Comparative Effects of Radiations, p.14, Wiley, New-York (1961)
37. M.R. RONAYME, J.P. GUARINO & W.H. HAMILL - J.A.C.S. (1962) 84, 4230
38. H. SZWARC - Thèse Doctorat, Paris (1965)
39. R. MARX - à paraître
40. R. MARX - Thèse Doctorat, Paris (1963)
41. J.R. MORTON - Chem. Rev. (1964) 64, 453
42. P. PASCAL - Traité de Chimie Minérale, Masson, Paris
43. R.H. POIRIER, E.S. KAHLER & F. BENINGTON - J. Org. Chem. (1952) 17, 11
44. J.A. LYONS & W.F. WATSON - J. Polymer Sc. (1955) 87, 141
45. R. MARX & H. SZWARC - J. Chim. Phys. (1960) 57, 680
46. R.A. GREGG & F.R. MAYO - J. Amer. Chem. Soc. (1948) 70, 2373
47. B. BAYSAL & A.V. TOBOLSKY - J. Polymer Sc. (1952) 8, 529
48. G.E. BOYD - Anal. Chem. (1949) 21, 335; G.W. LEDDICOTE - A. Conf. 15/P/927 (Conf. Genève 1958)
49. R.O.C. NORMAN & W.A. WATERS - J. Chem. Soc. (1957) 950
50. F.H. KRENZ - Nature (1955) 176, 113
51. A. CHARLESBY - Proc. Roy. Soc. A. (1958) 249, 51
52. N. IVANOFF & J. MASANET - C.R. Conf. Tihany (1962)
53. J. MASANET - Thèse 3° Cycle, Paris (1964)
54. E.W.R. STEACIE - Atom and free Radical reaction, Reinhold New-York, 1946
55. M. LEVY & M. SZWARC - J. Amer. Chem. Soc. (1955) 77, 1949
56. R. GERDIL & E.A.C. LUCKEN - Helv. Chim. Acta (1961) 44, 1966
57. N. CHRISTODOULEAS & W.H. HAMILL - J. Amer. Chem. Soc. (1964) 86, 5413
58. J.P. GUARINO, M.R. RONAYME & W.H. HAMILL - Rad. Res. (1962) 17, 379
59. Organic Electronic Spectral Data, Vol. IV, Philips Nachod, New-York, Intersc. (1959)
60. N.S. HUSH & J.A. POPPLE - Trans. Far. Soc. (1955) 51, 600
61. H. TSUBOMORA & R.S. MULLIKEN - J. Amer. Chem. Soc. (1960) 82, 5966
62. L. HUME & N. BAYLISS - Austr. J. Chem. (1953) 6, 257
63. J.J. HYHER & K.E. RUSSEL - Can. J. Chem. (1964) 42, 1555
64. A. HENGLEIN - J. Appl. Rad. Isotopes (1960) 8, 149
65. J.W. SCHULTE - J. Amer. Chem. Soc. (1957) 79, 4643

66. G. RABILLOUD - Bull. Soc. Chim. Fr. (1965) 295
67. J.D. SPURNY & I. JANOVSKY - Nature (1961) 190, 624
68. J.D. SPURNY - Int. J. Appl. Rad. and Isotopes (1963) 14, 337
69. L. BOUBY, A. CHAPIRO, M. MAGAT & N. GISLON - Z. Elektr. (1958) 62, 307
70. F.S. ABRAMSON, B.M. BUCKHOLD & R.F. FIRESTONE - J. Amer. Chem. Soc. (1962) 84, 2285
71. L.D. WESCOTT & P.S. SKELL - J. Amer. Chem. Soc. (1965) 87, 1721
72. M. SCHMEISSER & H. S. SCHRÖTER - Angw. Chem. (1960) 72, 349
M. SCHMEISSER, H.S. SCHRÖTER, J. MASSONE & F. ROSSKOFF - Ber. (1962) 95, 1648
73. N. LERAY & S. MAY - J. Chim. Phys. (1961) 58, 506
74. N. IVANOFF - Communication privée
75. GRIGNARD - Traite de Chimie Organique, Masson, Paris
76. D.E. PAUL, D. LIPKIN & S.I. WEISSMAN - J. Amer. Chem. Soc. (1956) 78, 116
77. E.P. BERTIN & W.H. HAMILL - J. Amer. Chem. Soc. (1964) 86, 1301
78. J.E. LOVELOCK - Nature (1961) 189, 729
79. L. BOUBY, F. FAYARD & H. ABGRALL - C.R. Acad. Sc. (1963) 261, 4059
80. D.N. ANDREEV & E.V. KUKHARSKAYA - Zh. Prikl. Khim. (1965) 36, 2309
81. W.L. JOLLY, C.B. LINDAHL & R.W. KOPP - Inorg. Chem. (1962) 1, 958
82. M.G. EVANS - Disc. Farad. Soc. (1951) 10, 1
83. B.I. VEDENEEV et coll. - Tables de Constantes, Acad. Sc. URSS
84. J.B. FARMER, J.H.S. HENDERSON, F.P. LOSSING & G.D.H. MARSDEN - J. Chem. Phys. (1956) 24, 348
85. T.L. COTTRELL - The Strength of the Chemical Bond, Butterworths, London, 1958
86. BICHOVSKY - The Thermochemistry of Chemical Substances (cité par 85)
87. A. GAYDON - Dissociation energies and spectra of diatomic molecules, London (1953) (cité par 83)
88. R.S. ALGER, T.H. ANDERSON & L.A. WEBB - J. Chem. Phys. (1959) 30, 695
89. A.T. KORITSKII, V.N. CHAMCHEV & N.Ya BUBEN - Doklady (1962) 142, 120
90. V.A. ROGINSKI, A.G. KOTOV & S.J. PSHEZHETSKII - Doklady (1965) 163, 1433
91. R.F.C. CLARIDGE & J.E. WILLARD - J. Amer. Chem. Soc. (1965) 87, 4992
92. H.S. GUTOWSKY & D.W. McCALL - J. Chem. Phys. (1960) 32, 548
93. M. DURUP - Thèse de Doctorat, Paris (1964)
94. N. VAN DER KOIJ Jr & J.S. MacKENZIES - Advances in Chemistry series (1962) 36, 98
95. N. LERAY & J. RONCIN - J. Chem. Phys. (1965) 42, 800
96. J.P. SIMONS & A.J. YARWOOD - Trans Far. Soc. (1961) 57, 2167 ; (1963) 59, 90
97. W. HAYES & G.M. NICHOLS - Phys. Rev. (1960) 117, 993
98. J. BEDNAR & J. TEPPLY - Coll. Czech. Chem. Com. (1960) 25, 842
99. R.L. PLATZMAN - Communication privée (cité par 93)
100. T.S. NIKITINA & Kh.S. BAGDASSARIAN - Zh. Fiz. Khim. (1954) 28, 492
101. S. OKAMURA & T. MANABE - Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ. (1959) 21, 294
102. S. LEMOINE - Thèse 3° Cycle, Strasbourg, 1965
103. G.K. OSTER & H. KALLMANN - Nature (1962) 194, 1033
104. N. GISLON - Thèse 3° Cycle, Paris (1959)
105. W. VAN DUSEN & W.H. HAMILL - J. Amer. Chem. Soc. (1962) 84, 3648
106. R.E. BÜHLER, T. GAUMAN, M. EBERT & J.P. KEENE - Proc. Symp. on Pulse Radiolysis, Manchester 1965
107. J. ROSTAS - Communication privée
108. A. SKERBELE & E.N. LASSETTRE - J. Chem. Phys. (1965) 42, 395
109. L. BOUBY - Thèse 3° Cycle, Paris 1958
110. J. GUARINO & W.H. HAMILL - J. Amer. Chem. Soc. (1964) 86, 777
111. R.F. BAKER & J.T. TATE - Phys. Rev. (1938) A 53, 683
112. A. CHAPIRO - Radiation Chemistry of Polymeric Systems. Intersc. Pub., London 1962
113. R.E. FOX & R.K. CURRAN - J. Chem. Phys. (1961) 34, 1595
114. P.B. AYSCOUGH & C. THOMSON - Trans. Far. Soc. (1962) 58, 1477
115. R.H. WILEY, W. MILLER, C.H. JARBOE, J.R. HANELL & D.J. PARISH - Rad. Res. (1960) 13, 479
116. D.W. SKELLY, R.G. HAYES & W.H. HAMILL - J. Chem. Phys. (1965) 43, 2795
117. A. HENGLEIN - Int. J. Appl. Rad. & Isotopes (1960) 8, 156
118. E.A. BOETTNER & F.C. DALLOS - J. Gas Chromatogr. (1965) 190
119. J. DURUP - Communication privée
120. W. VAN DUSEN & F.K. TRUBY - J. Amer. Chem. Soc. (1965) 87, 188

-:-:-:-:-:-:-:-

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GENERALITES	4
I. - Etude des radicaux en phase liquide	5
II. - Etude des radicaux en phase solide	8
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	10
CHAPITRE III : RADIOLYSE DES TETRACHLORURES DE CARBONE DE SILICIUM, DE GERMANIUM et D'ETAIN EN PHASE LIQUIDE	13
I. - Etude de la radiolyse de substances organiques en présence d'anthracène	13
II. - Radiolyse du tétrachlorure de carbone	17
III.- Etude comparée de la radiolyse des tétrachlorures du groupe IVa.	20
CHAPITRE IV : RADIOLYSE DES TETRACHLORURES DE CARBONE, DE SILICIUM, DE GERMANIUM et D'ETAIN EN PHASE SOLIDE	24
I. - Description des spectres	24
II. - Identification des entités radicalaires	28
III.- Rendements radiochimiques	33
CHAPITRE V : RADIOLYSE DE MELANGES	36
I. - Comparaison des comportements du tétrachlorure de carbone et du tétrachlorure de silicium	37
II. - Mélanges des tétrachlorures de silicium, de germanium et d'étain avec le tétrachlorure de carbone	42
CHAPITRE VI : RADIOLYSE DE QUELQUES DERIVES DES TETRACHLORURES DE CARBONE ET DE SILICIUM	46
I. - Radiolyse des méthylchlorométhanes	46
II. - Radiolyse des méthylchlorosilanes	52
CONCLUSION	57

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Vu et approuvé :

Orsay, le 21 Février 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BERGERARD.

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean ROCHE.